

NANOSTRUCTURAL OXIDES AND HYDROXIDES AND METHODS OF THEIR SYNTHESIS

Publication number: RU2194666 (C2)

Publication date: 2002-12-20

Inventor(s): KSIAO TONGSAN D [US]; STRATT PITER R [US]; KEAR BERNARD KH [US]; CHEN KH JUMIN [US]; VONG DONAL D M [US]

Applicant(s): UNIV OF KONNEKTIKUT [US]; RUTGERS DZE STEJT UNIV OF N JU [US]

Classification:

- International: C01B13/34; C01B13/36; C01G23/04; C01G25/02; C01G45/00; C01G45/02; C01G53/00; C01G53/04; C04B35/622; C01G3/02; C01G5/00; C01G9/02; C01G25/00; C01G31/00; C01G31/02; C01G39/02; C01G49/04; C01G51/00; C01G51/04; C01B13/34; C01B13/36; C01G23/00; C01G25/00; C01G45/00; C01G53/00; C04B35/622; C01G3/02; C01G5/00; C01G9/00; C01G31/00; C01G39/00; C01G49/02; C01G51/00; (IPC1-7): C01B13/34; C01B13/36; C01G45/02; C01G53/04

- European: C01B13/34; C01G23/04; C01G25/02; C01G45/00; C01G45/02; C01G53/00; C01G53/04; C04B35/622F2; Y01N6/00

Application number: RU19980115315 19971118

Priority number(s): US19960031355P 19961118; US19960031672P 19961122; US19970039888P 19970305

Also published as:

WO9822387 (A1)
TW448132 (B)
JP2000505040 (T)
EP0876295 (A1)
CN1209789 (A)

more >>

Abstract of RU 2194666 (C2)

FIELD: inorganic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to synthesis of nanostructural materials by chemical way. Method involves reagent solution spraying in preceede solution up to formation of precipitate of nanostructural oxide or hydroxide. Then precipitate is subjected for thermal treatment and the following treatment by ultrasonic oscillation or treatment by ultrasonic oscillation and the following thermal treatment. This method gives nanostructural alloyed or nonalloyed nickel hydroxide, manganese dioxide and zirconium oxide stabilized with yttrium. Unusual morphological superstructures including clearly distinguished cylinders or nanorods and also novel structures for nickel hydroxide and manganese dioxide can be obtained that comprise assembly of nanostructural fibers, assembly of nanostructural fibers and agglomerates of nanostructural particles and assembly of nanostructural fibers and nanostructural particles. These novel structures exhibit high rates of percolation and high density of active centers that makes their especially suitable for production of catalysts. EFFECT: improved method of synthesis, valuable properties. 66 cl, 40 dwg



A



B



C



D

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 194 666** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 01 B 13/34, 13/36, C 01 G**
53/04, 45/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98115315/12, 18.11.1997
(24) Дата начала действия патента: 18.11.1997
(30) Приоритет: 18.11.1996 US 60/031,355
22.11.1996 US 60/031,672
05.03.1997 US 60/039,888
(43) Дата публикации заявки: 20.09.2000
(46) Дата публикации: 20.12.2002
(56) Ссылки: EP 649818 A, 26.04.1995. RU 2073638
C1, 20.02.1997. WO 93/22508 A1, 23.12.1992.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 18.08.1998
(86) Заявка РСТ:
US 97/21141 (18.11.1997)
(87) Публикация РСТ:
WO 98/22387 (28.05.1998)
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,
стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", Томской Е.В.

(71) Заявитель:
ДЗЕ ЮНИВЕРСИТИ ОФ КОННЕКТИКУТ (US),
РУТГЕРС ДЗЕ СТЕЙТ ЮНИВЕРСИТИ ОФ
НЬЮ-ДЖЕРСИ (US)
(72) Изобретатель: КСИАО Тонгсан Д. (US),
СТРАТТ Питер Р. (US), КЕАР Бернард Х.
(US), ЧЕН Хьюмин (US), ВОНГ Дональд М. (US)
(73) Патентообладатель:
ДЗЕ ЮНИВЕРСИТИ ОФ КОННЕКТИКУТ (US),
РУТГЕРС ДЗЕ СТЕЙТ ЮНИВЕРСИТИ ОФ
НЬЮ-ДЖЕРСИ (US)
(74) Патентный поверенный:
Томская Елена Владимировна

(54) НАНОСТРУКТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ГИДРООКСИДЫ И СПОСОБЫ ИХ СИНТЕЗА

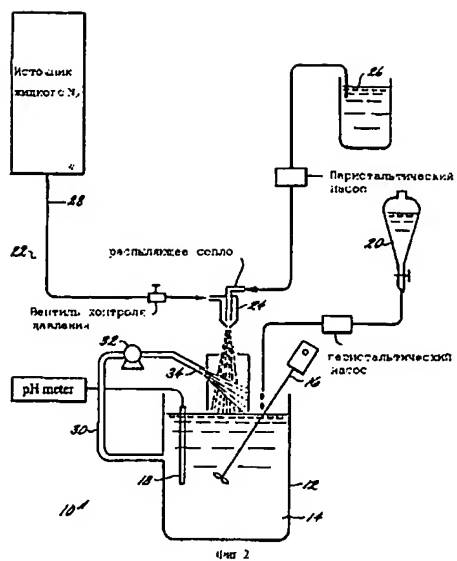
(57)
Изобретение относится к получению
наноструктурных материалов химическим
путем. Способ включает распыление
раствора реагента в предшествующий
раствор для образования осадка
наноструктурной окиси или гидроокиси.
Осадок затем подвергается тепловой
обработке с последующей обработкой
ультразвуком или обработкой ультразвуком с
последующей тепловой обработкой. Этот
способ дает наноструктурную легированную и
нелегированную гидроокись никеля, двуокись
марганца и стабилизированную иттрием окись
циркония. Могут быть получены необычные

морфологические суперструктуры, включая
ясно различимые цилиндры или наностержни,
а также новые структуры для гидроокиси
никеля и двуокиси марганца, включающие
сборки наноструктурных волокон, сборки
наноструктурных волокон и агломераты
наноструктурных частиц и сборки
наноструктурных волокон и наноструктурные
частицы. Эти новые структуры имеют высокие
скорости перколяции и высокую плотность
активных центров, что делает их особенно
подходящими для изготовления
катализаторов. 8 с. и 58 з.п. ф-лы, 1 табл.,
17 ил.

RU 2 194 666 C2

RU 2 194 666 C2

RU 2194666 C2



RU ? 1 9 4 6 6 6 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 194 666** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 01 B 13/34, 13/36, C 01 G**
53/04, 45/02

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98115315/12, 18.11.1997
(24) Effective date for property rights: 18.11.1997
(30) Priority: 18.11.1996 US 60/031,355
22.11.1996 US 60/031,672
05.03.1997 US 60/039,888
(43) Application published: 20.09.2000
(46) Date of publication: 20.12.2002
(85) Commencement of national phase: 18.08.1998
(86) PCT application:
US 97/21141 (18.11.1997)
(87) PCT publication:
WO 98/22387 (28.05.1998)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", Tomskoj E.V.

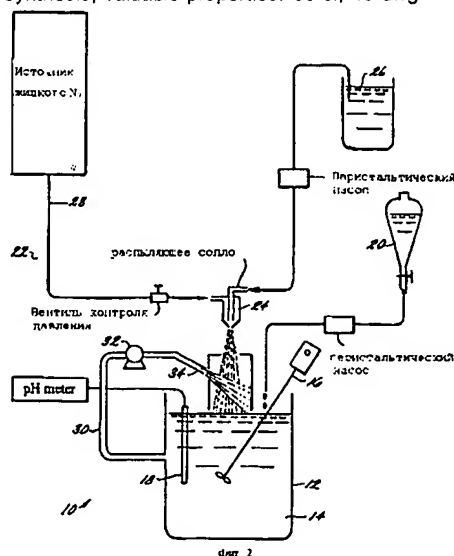
(71) Applicant:
DZE JuNIVERSITI OF KONNEKTIKUT (US),
RUTGERS DZE STEJT JuNIVERSITI OF
N'Ju-DZHERSI (US)
(72) Inventor: KSIAO Tongsan D. (US),
STRATT Piter R. (US), KEAR Bernard Kh.
(US), ChEN Kh'jumin (US), VONG Donal'd M.
(US)
(73) Proprietor:
DZE JuNIVERSITI OF KONNEKTIKUT (US),
RUTGERS DZE STEJT JuNIVERSITI OF
N'Ju-DZHERSI (US)
(74) Representative:
Tomskaia Elena Vladimirovna

(54) **NANOSTRUCTURAL OXIDES AND HYDROXIDES AND METHODS OF THEIR SYNTHESIS**

(57) Abstract:

FIELD: inorganic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to synthesis of nanostructural materials by chemical way. Method involves reagent solution spraying in preceede solution up to formation of precipitate of nanostructural oxide or hydroxide. Then precipitate is subjected for thermal treatment and the following treatment by ultrasonic oscillation or treatment by ultrasonic oscillation and the following thermal treatment. This method gives nanostructural alloyed or nonalloyed nickel hydroxide, manganese dioxide and zirconium oxide stabilized with yttrium. Unusual morphological superstructures including clearly distinguished cylinders or nanorods and also novel structures for nickel hydroxide and manganese dioxide can be obtained that comprise assembly of nanostructural fibers, assembly of nanostructural fibers and agglomerates of nanostructural particles and assembly of nanostructural fibers and nanostructural particles. These novel structures exhibit high rates of percolation and high density

of active centers that makes their especially suitable for production of catalysts. EFFECT: improved method of synthesis, valuable properties. 66 cl, 40 dwg



RU 2 194 666 C2

RU 2 194 666 C2

Изобретение относится к синтезу наноструктурных материалов химическими способами. В частности, это изобретение относится к синтезу наноструктурных окисей и гидроокисей химическими способами, позволяющими тем самым получить материалы с регулируемой морфологией, фазами и микроструктурами, включая новый класс волокнистых микроструктур, который сочетает высокую плотность химически активных центров с улучшенной скоростью перколяции жидкостей.

Материалы, имеющие мелкомасштабные микроструктуры, обладают уникальными и технологически привлекательными свойствами, как показывают работы по быстротвердеющим металлам, сплавам и композитным материалам, где достигают размера зерен порядка нескольких микрометров (микрон). Однако в последнее время исследования были направлены на снижение размера зерен с микрометрового интервала до нанометрового интервала. Характерной чертой таких наноструктурных материалов является большая доля атомов (до 50%), расположенных на границах зерна или частицы. Фиг.1, где белые кружки обозначают пограничные атомы зерна, а заштрихованные кружки обозначают внутренние атомы, схематично иллюстрирует это явление. Большая доля атомов, расположенных на пограничных поверхностях, важна для создания высокой плотности потенциальных центров для каталитических и электрохимических реакций. Наноструктурные материалы, что относятся здесь к материалам, имеющим диаметр зерна от примерно 1 до 100 нанометров (1 нм = 10 ангстрем), обладают существенно отличными и во многих случаях улучшенными химическими и физическими свойствами по сравнению с их эквивалентами того же химического состава, но с зернами микронной величины.

Наноструктурные порошки синтезировали ранее химическими методами из водных растворов. Типичная ранее известная процедура синтеза включает три последовательные стадии: (1) приготовление водного исходного раствора смеси солей металлов, (2) восстановительное разложение исходного раствора для получения коллоидной суспензии желаемой фазы конечного продукта и (3) выделение порошка конечного продукта многократной промывкой и сушкой. Получающиеся высушенные порошковые продукты имеют вид неплотно агломерированных наночастиц. Растворы хлоридов металлов могут быть восстановлены триалкилборгидридом натрия для получения наноструктурных порошков никеля или железа, и смешанные растворы хлоридов металлов могут быть восстановлены для получения наноструктурных порошков стали M50, AlN/BN, NiCr/Cr₃C₂ и WC/Co.

Синтез окисей и гидроокисей в наноструктурной форме упрощает производство компонентов и устройств с модифицированными и/или превосходными свойствами. Дополнительным преимуществом уменьшения размера зерен до наномасштабных размеров является устранение больших пустот на границах зерен, которые часто приносят вредные

свойства. Недавняя демонстрация того, что наноструктурные керамические материалы (например, TiO₂) могут быть сверхпластично деформированы при сравнительно низких температурах и давлениях, что описано в примерах в Nanostructured Materials, Vol. 1, 1992, имеет важное значение при сетевом формировании хрупких керамических и интерметаллических компонентов. При нанесении промышленных покрытий, например термозащитных покрытий, восстановление до наномасштаба является высокоэффективным для увеличения термического сопротивления. В плотных керамических покрытиях наноструктурные материалы способны обеспечить высокую твердость в сочетании с хорошей прочностью на излом и стойкостью к коррозии.

Материалы с высокой удельной поверхностью наномасштабных размеров представляют особый интерес для применения там, где решающую роль играют вызываемые активными центрами химические реакции. При применении катализатора важна большая поверхность контакта для окисления и восстановления окружающей средой, и потому уменьшение каталитического материала до наномасштаба, явно дает заметное преимущество. Области применения катализаторов включают борьбу с загрязнениями, такую как обезвреживание ядерных отходов, очистку воды, демеркуризацию, очистку от микрочастиц и фильтрацию воздуха, а также катализ для синтетических целей, таких как молекулярные сита, переработка нефти и другие. Однако несмотря на большой интерес к развитию наноструктурных материалов для применения в качестве катализатора недостатком современных наноструктурных материалов является склонность частиц образовывать агломераты, в которых пространство пор между частицами становится сопоставимым с размером частиц, то есть, где само пространство пор между частицами имеет наномасштабные размеры. Такие малые размеры пор ограничивают скорость перколяции активных веществ в агломераты и через них.

Другой областью использования наноструктурных материалов являются перезаряжаемые батареи и топливные элементы, где высокая удельная поверхность наноструктурных материалов повышает быстроту взаимодействия активного материала с окружающей средой. Например, для перезаряжаемых батарей с высокой энергетической плотностью необходимость выдерживать высокие импульсы тока в условиях зарядки и разрядки требует максимального контакта электрода и электролита, чтобы достичь высокой плотности переноса ионов и электронов. Активные наноструктурные материалы с их высокой плотностью регулируемых дефектов поверхности отвечают этим требованиям, обеспечивая тем самым способы оптимизировать высокую энергоёмкость батарей.

Никелевый электрод в особенности имеет повсеместное и определяющее распространение в перезаряжаемых батареях, так как он обычно является лимитирующим емкостью электродам в Ni-Cd,

Ni-Zn, Ni-H₂ и Ni-MH элементах. Предшествующие исследования показали, что гидроксид никеля (Ni(OH)₂) может быть получена катодным осаждением из раствора и осаждением из концентрированной щелочи. Традиционные никелевые электроды изготавливают из пористых никелевых пластин, сделанных из порошка карбонила никеля, Ni(CO)₄. Пористость обычно ограничивается 80%, и объем, занятый полотно и пластиной, составляет около 20%. Эта пластинка затем либо химически, либо электрохимически пропитывается активным материалом. Японцы были пионерами в разработке высокоэффективной сферической гидроксид никеля (Ярапесе Тапака) для использования во вспененных или обработанных никелевых электродах из переплетенных волокон. Такие подложки являются высокопористыми (около 95%), так что большой объем активного материала может быть загружен в электроды. Это представляет собой радикальный отход от традиционного использования обработанных электродов никелькарбонильного типа, требующих сложных производственных процессов для химического или электрохимического осаждения активного материала внутрь пористости пластины.

Материалы из гидроксид никеля до сих пор не получали в наноструктурной форме. В современной практике гидроксид никеля микронного размера получают химическим осаждением и электролитическим осаждением. Работы по материалам микронного масштаба на основе гидроксид никеля выявили три формы кристаллической структуры, а именно гексагональные α- и β-фазы и кубическую γ-фазу. При применении в никелевых электродах обычно используют β-фазу из-за ее стабильности в циклическом процессе зарядки-разрядки. Однако α-гидроксид никеля, хотя она и нестабильна в цикле зарядки-разрядки, способна сохранять большее количество энергии благодаря ее более высокому валентному заряду. Современные никелевые электроды далеко не идеальны из-за низкой объемной энергетической плотности активных материалов. Теоретическая рентгенокопическая плотность гидроксид никеля составляет 4,15 г/см³, но современные электроды могут достигать плотности лишь 1,8 г/см³. Это в первую очередь обусловлено большими микромасштабными пустотами, сопутствующим обработанным электродам при использовании обычной гидроксид никеля.

Двуокись марганца (MnO₂) также в настоящее время недоступна в наноструктурной форме. Размер частиц у природной и промышленно синтезированной окиси марганца лежит в интервале микрон или даже миллиметров. Природная окись марганца крайне загрязнена многочисленными окисными загрязнениями, такими как SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ и P₂O₅. Эти загрязнения осложняют химический и структурный анализ природной двуокиси марганца и ограничивают возможность ее применения.

Поэтому значительный интерес вызывают методы синтеза двуокиси марганца, включающие ионообмен, гидротермический

синтез, электролитический синтез и химический синтез. Химические методы, разработанные в 1970-х, дают чистую двуокись марганца микронного размера во множестве кристаллических форм. Разработанные впоследствии синтезы реакцией солей марганца (MnCl₂ или MnSO₄) с сильным окислителем (KMnO₄ или смесь озона и кислорода) дает слоистую двуокись марганца. Однако почти или совсем не было сделано попыток получить материалы из двуокиси марганца наноструктурного размера или с регулируемой морфологической формой.

Кристаллографические исследования показали, что на молекулярном уровне двуокись марганца построена из октаэдров MnO₆, каждый из которых состоит из шести атомов кислорода, окружающих атом марганца. Октаэдры связаны своими вершинами и ребрами, образуя единичные или двойные цепи. Эти цепи разделяют углы с другими цепями, что приводит к структурам с туннелями или каналами, образованными рядами атомных пустот. Размер этих каналов связан с числом марганец-кислородных цепей с каждой стороны. Наличие каналов обеспечивает транспорт подвижных ионных веществ, включая Li⁺, H⁺, K⁺, Ba⁺², Na⁺ или Rb⁺². Эта особенность является важной, потому что такой катионный обмен улучшает и каталитические свойства в реакциях окисления и хорошую ионно-электронную проводимость для аккумуляторных батарей.

Окись циркония (ZrO₂) является еще одной окисью, привлекающей особый интерес благодаря своей стабильности, высокой твердости, огнеупорности (способности выдерживать высокие температуры) и ионной проводимости. Структурно стабилизированная окись циркония широко используется в теплозащитных покрытиях для современных двигателей, которые подвергаются воздействию крайне высоких температур. Другие применения окиси циркония включают шаровые мельницы, отражатели, кислородные сенсоры и топливные элементы, а также электронную керамику.

Окись циркония имеет моноклинную структуру при низких температурах, но существует в различных формах при повышенных температурах. Например, незащищенная окись циркония с моноклинной структурой переходит при приблизительно 1170°C в тетрагональную структуру и затем при приблизительно 2370°C в кубическую структуру. Этот переход сопровождается изменением объема, которое может приводить к механическому повреждению частей. Присутствие низковольтных катионов, таких как Mg⁺², Ca⁺², Y⁺³ и редкоземельных катионов стабилизирует высокотемпературные фазы при низких температурах, так что метастабильные тетрагональные или кубические фазы могут существовать вплоть до комнатной температуры.

Способы, используемые для получения обычной микронной стабилизированной ZrO₂, включают соосаждение, микроэмульгирование и золь-гель синтез. Современные методы синтеза наноструктурной окиси циркония и

стабилизированной иттрием окиси циркония (Y_2O_3/ZrO_2) неэкономичны в качестве промышленных процессов. Методы конденсации в инертном газе (ИГК) и химической конденсации паров (ХКП) по своему существу очень медленны и поэтому не могут быть эффективными, тогда как наночастицы, полученные золь-гель синтезом сильно агломерированы.

Как можно видеть из вышеприведенного обсуждения, несмотря на последние достижения в синтезе наноструктурных материалов, все еще существует потребность в материалах и способах, которые были бы экономичными и давали материалы, пригодные для широкого круга промышленных применений. Существует особая потребность в материалах, пригодных для использования в качестве катализаторов, то есть в материалах, имеющих высокую плотность активных центров и при этом хорошую скорость перколяции.

Недостатки предшествующего уровня техники, которые обсуждены выше, устраняются или облегчаются материалами и способами синтеза по настоящему изобретению, в котором наноструктурные окиси и гидроокиси металлов получают способом переработки водного химического раствора, включающим получение исходного водного раствора и водного раствора реагента, по меньшей мере один из которых содержит предшествующую соль окиси или гидроокиси; распыление водного раствора реагента и водного исходного раствора в водный исходный раствор для получения наноструктурного порошка; тепловую обработку наноструктурного порошка для получения желаемой кристаллической фазы; выделение кристаллической фазы; ультразвуковую обработку кристаллической фазы для дезинтеграции любых агрегатов порошка и для введения дефектов решетки в нанокристаллические частицы; распылительную сушку обработанных ультразвуком порошков для получения наноструктурных сферических агломератов порошка. Этот способ обеспечивает крайне быстрое зарождение наночастиц и подавленный рост наночастиц, что приводит к образованию в большом объеме наноструктурных порошков, имеющих высокую плотность активных центров.

Важной особенностью изобретения является то, что способ является простым экономичным процессом, предоставляющим общий метод синтеза для множества наноструктурных окисей и гидроокисей металлов и других материалов с улучшенными свойствами и регулируемой морфологией и микроструктурой. Окиси и гидроокиси имеют размер частиц в интервале от примерно 1 до 100 нм и предпочтительно менее чем примерно 10 нм. Наноструктурные частицы получают предпочтительно в виде агломератов, где агломераты имеют диаметр в интервале от примерно 0,1 до 200,0 мкм, предпочтительно от примерно 1 до 100 мкм и наиболее предпочтительно около 20 мкм. Агломераты предпочтительно являются пористыми, где поры имеют диаметр в интервале от примерно 0,5 до 20 нм, предпочтительно от примерно 1 до 10 нм и наиболее предпочтительно около 5 нм, или являются такими, что наноструктурные

частицы почти касаются друг друга.

В другом воплощении настоящего изобретения представлен новый класс наноструктурных материалов, отличающийся наличием волокон, имеющих диаметры в нанометровом диапазоне. Наличие этих наноструктурных волокон приводит к получению материалов, имеющих высокую плотность активных центров и одновременно улучшенную скорость перколяции среды (газа или жидкости). В одной форме эти материалы включают массу наноструктурных агломератов с высокой удельной поверхностью, где агломераты пространственно отделены друг от друга наноструктурными волокнами в форме хаотично взаимосвязанной неплотной ткани. В другой форме материалы включают наноструктурные частицы, прикрепленные к наноструктурным волокнам в форме хаотично взаимосвязанной неплотной ткани. В третьей форме материалы включают наноструктурные волокна в форме хаотично взаимосвязанной неплотной ткани. Агломераты наноструктурных частиц, наноструктурные частицы или сами волокна обеспечивают высокую плотность активных центров для ускорения реакций твердого тела/подвижная среда (газ или жидкость), тогда как наноструктурные волокна обеспечивают сравнительно легкий путь для перколяции реакционной среды. Высокая скорость реакции, таким образом, является результатом высокой плотности активных центров, а также коротких расстояний диффузии вовнутрь и из химически активных агломератов, частиц или волокон.

Новая структура обнаружена в наноструктурных гидроокиси никеля и двуокиси марганца, полученных по способу настоящего изобретения. Наноструктурные волокна имеют диаметры меньше примерно 100 нм, предпочтительно меньше чем примерно 50 нм, и наиболее предпочтительно в интервале от примерно 5 до 10 нм, и коэффициент размера (длина/диаметр) более чем примерно 10. Наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстоянии между около 0,5 и около 200 нм, и предпочтительно на расстояние от примерно 5 до 50 нм, или волокна почти соприкасаются. Порозность неплотной ткани наноструктурных волокон предпочтительно больше чем примерно 60 об.% и более предпочтительно более чем примерно 80 об.%, что обеспечивает высокую скорость перколяции вещества. Индивидуальные агломераты, если они присутствуют в ткани, имеют диаметры в интервале от примерно 0,1 до 200,0 мкм, предпочтительно от 1 до 100 мкм, и наиболее предпочтительно около 20 мкм. Эти композиты из наноструктурных агломератов/волокон предпочтительно содержат более чем примерно 60% от объема агломератов частиц, и предпочтительно более чем примерно 90% от объема.

В другом воплощении настоящего изобретения предлагаются наноструктурные порошки частиц гидроокиси никеля. Такие порошки гидроокиси никеля используются в качестве активных материалов для положительного никелевого электрода, порошки имеют высокую удельную поверхность для обеспечения оптимальной степени контакта между электродом и

электролитом, и регулируемую степень дефектов (как внутренних, так и внешних), что облегчает доступ проводящих веществ или быстрое движение и электронов и ионов в обработанном электроде.

В другом воплощении настоящего изобретения синтезированы порошки легированной металлом гидроокиси никеля с наноструктурными частицами. Эти порошки пригодны для использования в качестве активных материалов для электродов в новейших высокоэнергоемких батареях, где критическими являются большие импульсы тока и при зарядке и при разрядке.

В еще одном воплощении настоящего изобретения синтезированы двуокись марганца и легированная металлом двуокись марганца с наноструктурными частицами. Наноструктурная двуокись марганца используется в качестве активного материала для положительного электрода, так как имеет высокую удельную поверхность для обеспечения оптимальной степени контакта между электродом и электролитом, а также регулируемую степень дефектов (как внутренних, так и внешних), что облегчает доступ проводящих веществ или быстрое движение и электронов и ионов в обработанном электроде. Наноструктурная легированная металлом двуокись марганца используется для электродов в высокоэнергоемких батареях. Наноструктурная двуокись марганца также синтезирована с регулируемой структурой дефектов, морфологией и микроструктурой для многих областей применения, включающих улучшенные катализаторы, топливные элементы и устройства для борьбы с загрязнениями.

В еще одном воплощении настоящего изобретения предложены наноструктурные частицы стабилизированной иттрием окиси циркония для использования в улучшенных высокотемпературных керамических изделиях и теплозащитных покрытиях.

Способ по настоящему изобретению может быть также использован для получения твердых окисных и гидроокисных керамических материалов для износостойких, коррозионностойких и эрозияностойких покрытий, а также для металлоокисных и гидроокисных керамических материалов для отверждения в объеме компонентов и устройств. Рассмотренные выше и другие отличительные особенности и преимущества настоящего изобретения будут восприняты и поняты специалистами из последующего подробного описания и чертежей.

Фиг.1 представляет схематическое изображение известного наноструктурного материала, показывающее высокую долю атомов, расположенных на гранях или границах частиц.

Фиг. 2 представляет схему установки, используемой в способе водных растворов по настоящему изобретению.

Фиг. 3A-3D являются схематическими представлениями (A) агломератов наноструктурных частиц в соответствии с изобретением, имеющих низкую степень проницаемости; (B) бимодальных (смешанных) композитов из агломератов наноструктурных частиц с наноструктурными волокнами по настоящему изобретению, имеющих среднюю степень проницаемости;

(C) композитов из наноструктурных частиц с наноструктурными волокнами по настоящему изобретению, имеющих степень проницаемости выше средней; и (D) хаотичную неплотно сплетенную сборку наноструктурных волокон по настоящему изобретению, имеющую высокую степень проницаемости.

Фиг.4 представляет вид наноструктурной $\text{Ni}(\text{OH})_2$ по настоящему изобретению под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ), показывающий сферическую морфологию.

Фиг.5A и 5B представляют вид наноструктурной $\text{Ni}(\text{OH})_2$ по настоящему изобретению под микроскопом переноса электронов (МПЭ), показывающий (A) равноосные зерна; и (B) смесь высокопористых нановолокон и равноосных частиц.

Фиг.6 представляет СЭМ-микрограмму, показывающую структуру птичьего гнезда для наноструктурного композита двуокиси марганца по настоящему изобретению.

Фиг. 7A-7D представляют СЭМ-микрограммы, показывающие нановолокнистую структуру птичьего гнезда по настоящему изобретению, возникающую (A) после осаждения, (B) после тепловой обработки в течение 2 ч, (C) после тепловой обработки в течение 8 ч, и (D) после тепловой обработки в течение 24 ч.

Фиг.8 представляет данные рентгенодифрактометрии (XRD), показывающие рост наноструктурных волокон двуокиси марганца по изобретению при увеличении продолжительности тепловой обработки.

Фиг. 9A-9D представляют СЭМ-микрограммы, показывающие рост структуры птичьего гнезда наноструктурных волокон, легированных кобальтом (A) после осаждения, (B) после тепловой обработки в течение 2 ч, (C) после тепловой обработки в течение 12 ч и (D) после тепловой обработки в течение 48 ч.

Фиг. 10A и 10B представляют вид решетки наноструктурных волокон двуокиси марганца по настоящему изобретению под микроскопом переноса электронов высокого разрешения (МПЭВР); (A) показывает поперечное сечение, нормальное к нановолокну, где видны туннели решетки и наноструктурные дырки; и (B) показывает увеличенный вид на туннели решетки, где схематичное представление единичной ячейки (граница показана справа) наложено на изображение МПЭВР (обе фигуры показывают один и тот же вид).

Фиг.11A-11D являются схематическими представлениями (A) внутренней структуры наноструктурного волокна по настоящему изобретению, показывающей граничные дислокационные диполи, туннели решетки и наноструктурные дырки, (B) внутренних активных центров, (C) внешних активных центров и (D) гибридного активного наноструктурного волокна с указанием внутренних и внешних активных центров.

Фиг.12A-12E схематично показывают трансформацию структуры птичьего гнезда двуокиси марганца по настоящему изобретению: (A) агломераты наночастиц, (B) появившиеся зародыши нановолокон, (C) преобразованные длинные волокна, (D)

взаимопроникающие пучки волокон и (Е) полностью развитая структура птичьего гнезда.

Фиг. 13А и 13В представляют (А) МПЭВР-изображение наноструктурного волокна MnO_2 по изобретению, увиденное перпендикулярно к поперечному сечению нановолокна, и (В) схематическое представление дислокационного диполя, показанного на фиг.13А.

Фиг. 14А и 14В представляют МПЭВР-изображения решетки MnO_2 по изобретению, увиденные параллельно оси волокна, показывающие (А) конечную точку линии дислокации с четырьмя дислокациями грани, где оси дислокации указаны стрелками; и (В) различные формы поверхности волокна.

Фиг. 15А и 15В представляют распределения размера пор наноструктурного волокнистого материала из двуокиси марганца при (А) концентрации меди 0,1М и (В) концентрации меди 0,4М.

Фиг. 16А и 16В представляют кривые гистерезиса адсорбция/десорбция для (А) 0,1М меди, добавленной как присадка в двуокись марганца, и (В) 0,4М меди, добавленной как присадка в двуокись марганца.

Фиг.17А и 17В представляют: (А) МПЭ-микрограмму, показывающую морфологию частиц наноструктурной стабилизированной иттрием окиси циркония, синтезированной по настоящему изобретению, и (В) МПЭВР-микрограмму, показывающую вид решетки частиц в (А).

В соответствии со способом настоящего изобретения наноструктурные окиси и гидроокиси металлов получают методом водного химического раствора, включающим получение исходного водного раствора и водного раствора реагента, по меньшей мере один из которых содержит по меньшей мере одну предшествующую соль металла; распыление водного раствора реагента в водный исходный раствор для получения наноструктурного порошка; тепловую обработку наноструктурного порошка для получения желаемой кристаллической фазы; выделение кристаллической фазы; ультразвуковую обработку кристаллической фазы для дезинтеграции любых агрегатов порошка и для введения дефектов решетки в нанокристаллические частицы; распылительную сушку обработанных ультразвуком порошков для получения наноструктурных сферических агломератов порошка. Этот способ обеспечивает крайне быстрое зарождение наночастиц и подавленный рост наночастиц, что приводит к образованию в большом объеме наноструктурных порошков, имеющих высокую плотность активных центров. Эти наноструктурные окисные и гидроокисные материалы пригодны для множества областей применения, включая высокоактивные катализаторы, перезаряжаемые батареи, топливные элементы и молекулярные сита; высокопористые структуры, обеспечивающие перколяцию реакционных газовых и жидких фаз, с одновременным контактом реакционных газовых или жидких фаз с высокой плотностью активных центров внутри агрегатов наноструктурного материала; пористые керамические материалы для

теплозащитных покрытий; плотные керамические покрытия; и порошки для объемного отверждения для получения наноструктурных керамических компонентов. Способ также пригоден для получения других наноструктурных композитных материалов.

Аппаратура для получения наноструктурных материалов, включая окиси и гидроокиси, по способу настоящего изобретения показана на фиг.2. Установка 10 включает реакционный сосуд 12, содержащий исходный раствор 14, оборудованный мешалкой 16, pH-электрод 18, источник основания или окислителя 20 и систему распыления 22. Система распыления включает сопло 24 для подачи раствора реагента 26. Как показано на фиг.2, распыление может проводиться газом 28, например, N_2 или звуком (не показано). Система дополнительно включает трубу 30, снабженную высокопроизводительным насосом 32 для рециркуляции исходного раствора 14. Рециркулируемый исходный раствор 14 распыляется в реакционный сосуд 12 через сопло 34. Одновременное распыление и исходного раствора 14 и раствора реагента 26 в реакционный сосуд 12 обеспечивает смешение реагентов на молекулярном уровне.

Процедура синтеза наноструктурных окисей и гидроокисей в больших количествах в целом включает, прежде всего, синтез наноструктурной окиси или гидроокиси путем осаждения из смеси водного исходного раствора и водного раствора реагента. Водные растворы готовятся из водорастворимых химикалий и содержат по меньшей мере одну предшествующую соль металла или редкоземельного элемента и окислители и/или основания в зависимости от состава получаемой окиси или гидроокиси. Исходные растворы могут, кроме того, содержать по меньшей мере одну дополнительную соль металла или редкоземельного элемента, чтобы выйти в область легированных металлами наноструктурных порошков с заранее заданными химическими, структурными и рабочими характеристиками.

Осаждение инициируется распылением раствора реагента и водного исходного раствора в реакционный сосуд, содержащий водный исходный раствор. Используемый здесь термин "раствор реагента" означает раствор, который распыляется, а "исходный раствор" означает раствор в сосуде 12, который прокачивается через трубу 30 и распыляется в аэрозоль для контакта с распыленным раствором реагента. Эти термины введены только для удобства, так как ниже следующее описание и примеры ясно показывают, что предшествующая соль (или соли) металла могут быть растворены или в растворе реагента или исходном растворе в зависимости от состава конкретной синтезируемой окиси или гидроокиси. Распыление может проводиться давлением или ультразвуком. Использование совместного распыления для смешения исходного раствора и раствора реагента означает, что образованием зародышей и рост осадка наноструктурного порошка может быть точно и воспроизводимо регулироваться. Осадок может быть в форме аморфного порошка, частично

кристаллического порошка или кристаллического порошка. Параметры процесса, которые определяют состав, морфологию и выход осадка наноструктурной окиси или гидроокиси, включают pH, концентрацию предшествующей соли и других реагентов и скорость подачи раствора.

После осаждения наноструктурный порошок подвергается вызреванию или тепловой обработке в течение времени, достаточного для превращения полностью или частично кристаллического наноструктурного порошка в желаемое кристаллическое состояние. Эта процедура является определяющей, так как она предназначена для стабилизации нанокристаллической структуры. Параметры процесса, которые определяют морфологию и выход нанокристаллического порошкового продукта, включают температуру нагрева, время нагрева и pH раствора.

После вызревания или тепловой обработки нанокристаллические порошки обычно выделяют фильтацией и промывают для удаления побочных продуктов, предпочтительно используя деионизированную дистиллированную воду или другой подходящий растворитель.

Следующей стадией является ультразвуковая обработка суспензии нанокристаллических частиц с использованием интенсивного ультразвукового зонда. Ультразвуковая обработка дезинтегрирует любые агрегаты порошка и вводит дефекты решетки в нанокристаллические частицы. Эти дефекты могут оказывать важное влияние на поведение гидроокиси никеля, например, когда она используется как активный материал для никелевых электродов. Параметры, которые влияют на конечный продукт, включают мощность ультразвука и время обработки.

Конечной стадией является распылительная сушка обработанной ультразвуком суспензии наночастиц для получения нанопористых сферических агломератов порошка. Эта процедура дает агломераты наноструктурных частиц, где агломераты имеют диаметр в интервале от примерно 0,1 до 200 мкм, предпочтительно от 1 до 100 мкм, и наиболее предпочтительно около 20 мкм. Во время распылительной сушки имеет место быстрое испарение, когда распыленные капельки вступают в контакт с потоком горячего воздуха для образования пленки насыщенного пара. Продолжительность испарения зависит от скорости диффузии влаги через поверхность оболочки. По мере того, как толщина оболочки увеличивается во времени, имеет место соответствующее уменьшение скорости испарения. Поскольку испарение является эндотермическим процессом, поверхность капелек остается холодной до тех пор, пока испарение не завершится, несмотря на то, что поток воздуха может быть достаточно горячим. Использование аэрозольной распылительной сушки обеспечивает то, что конечный порошок (то есть, $Ni(OH)_2$) не содержит нежелательные фазы, которые могли бы образоваться при нагревании выше 200°C. Параметры, влияющие на процесс, включают скорость подачи сырья, температуру газа на входе и

выходе и концентрацию суспензии.

Варианты пяти вышеописанных последовательных стадий использовались при синтезе наноструктурных материалов различного состава. Например, при синтезе стабилизированной иттрием окиси циркония, осажденные порошки вначале выделяли, а затем обрабатывали ультразвуком с последующей тепловой обработкой. Порошки после тепловой обработки диспергировали в водном связующем, например, поливиниловом спирте (ПВС) перед распылительной сушкой.

Приемы, использованные для регулирования кинетики химических реакций и образования и роста зародышей осажденных фаз, являются определяющими для осуществления настоящего изобретения. Эти определяющие приемы включают: (I) использование распыления для соединения исходных реагентов; (II) тепловую обработку раствора реагентов при заданных значениях pH и времени реакции; (III) ультразвуковую обработку суспензий наноструктурных порошков; (IV) использование поверхностно-активных веществ, и (V) распылительную сушку наночастиц для получения желаемых агломератов с регулируемой пористостью.

Материалы, синтезируемые по настоящему изобретению, включают наноструктурную дисперсную и волокнистую гидроокись никеля и наноструктурную дисперсную гидроокись никеля, легированную металлами, включающими, но не ограниченными этим, Co, Al, Cd, Mn, Zn и другие переходные металлы. Могут быть также получены дисперсная и волокнистая наноструктурная двуокись марганца и дисперсная и волокнистая наноструктурная двуокись марганца, легированная Co, Fe, Pt и другими добавками, а также дисперсная наноструктурная окись циркония, стабилизированная иттрием. Другие чистые, смешанные или сложные окиси и гидроокиси, пригодные для синтеза вышеописанным способом, включают алюминий, кремний, магний, цинк, молибден, иттрий, цирконий, медь, кобальт, ванадий, серебро, титан, железо, никель и вольфрам, а также редкоземельные металлы. Эти и другие элементы, известные в практике, такие как щелочные металлы, благородные металлы и полупроводниковые металлы могут быть использованы как легирующие присадки.

В частности, реализация способа по изобретению привела к синтезу нового класса наноструктурных материалов, включающему волокна, имеющие диаметры в нанометровом диапазоне. Присутствие таких наноструктурных волокон дает материалы, имеющие высокую плотность активных центров при улучшенных скоростях перколяции среды (газа или жидкости). Фиг.3 показывает новые структуры по изобретению в сравнении с агломератами частиц по изобретению. Как видно на фиг. 3А, контакт газа или жидкости с агломератами 50 наноструктурных частиц 52 ограничен поверхностью 54 агломерата 50.

Первая форма новой морфологии по настоящему изобретению показана на фиг. 3В, где композиты 60 по изобретению включают агломераты 62 наноструктурных частиц, имеющих высокую плотность

активных центров для ускорения реакций среда/твердое тело, и волокнистые неплотно сплетенные агрегаты 66, которые обеспечивают сравнительно легкий путь для перколяции реакционной жидкости или газа через композит 60. Реагенты, проходя через наноструктурные волокна 68, образующие сборку 66, таким образом, непрерывно контактируют с агломератами наночастиц. Короткие расстояния диффузии внутрь и наружу химически или каталитически активных агломератов обеспечивают высокую скорость реакции.

Во второй форме новой морфологии по настоящему изобретению (фиг.3С) композит 70 состоит из наноструктурных частиц 72, прикрепленных к наноструктурным волокнам 74 в форме хаотично взаимосвязанной неплотно сплетенной сборки 76. Опять-таки неплотная волокнистая сборка 76 обеспечивает сравнительно легкий путь перколяции реакционной жидкости или газа через композит 70, и реагенты, проходя через наноструктурные волокна 74, таким образом, непрерывно контактируют с наноструктурными частицами 72. Короткие расстояния диффузии внутрь и наружу композита 70 обеспечивают высокую скорость реакции.

Как показано на фиг.3D, третья форма 80 содержит наноструктурные волокна 82 в форме хаотично взаимосвязанной неплотно сплетенной сборки 84. Здесь сами волокна обеспечивают высокую плотность активных центров для ускорения реакций твердая текучая среда (газ или жидкость).

Эти новые структуры легко образуются в процессе синтеза по настоящему изобретению в условиях, подробно описанных ниже. В этих условиях агломераты наноструктурных частиц постепенно превращаются в волокнистые объекты, каждый из которых содержит трехмерную хаотичную неплотную ткань из наноструктурных волокон. Превращение происходит от наружной поверхности к ядру исходных агломератов наноструктурных частиц. Полная трансформация дает неплотно сплетенную структуру, имеющую типичную объемную плотность не менее чем примерно 20%. Наноструктурные волокна имеют диаметр менее чем примерно 100 нм, предпочтительно менее чем примерно 50 нм, и наиболее предпочтительно в интервале от примерно 5 до 10 нм, и соотношение размеров (длина/диаметр) более чем примерно 10.

Относительно малые вариации условий синтеза приводят к большим вариациям в размере, форме и распределении и первоначальных агломератов наночастиц и получающихся наноструктурных волокон иборок. Для применения в качестве катализатора и в других областях предпочтительно, чтобы превращение осуществилось только частично, давая в результате структуру, где первоначальные агломераты наноструктурных частиц отделены тонким слоем взаимосвязанных наноструктурных волокон. Такая морфология композита дает структуры, имеющие высокую плотность активных центров и высокую удельную поверхность, а также увеличенные скорости перколяции в пространстве между агломератами. Вариации относительных

объемных долей агломератов наноструктурных частиц и наноструктурных волокон или наноструктурных частиц и наноструктурных волокон приводят к вариации степени химической реакционной способности и скорости перколяции среды и позволяют таким образом оптимизировать материал для конкретного применения. Для некоторых областей применения предпочтительны наноструктурные волокна с расстоянием между ними от примерно 0,5 до примерно 200 нм, предпочтительно от примерно 5 до примерно 50 нм, или почти соприкасающиеся друг с другом. Пористость нановолоконной неплотно сплетенной ткани предпочтительно больше чем примерно 60% объема и более предпочтительно больше, чем 80% от объема, что обеспечивает высокую скорость перколяции вещества. Композиты предпочтительно включают больше чем примерно 60 об.% агломератов наноструктурных частиц и предпочтительно более чем примерно 90 об. %.

Наблюдаемое превращение наночастицы/нановолокна сопряжено со значительным уменьшением удельной поверхности материала. Не связывая это с теорией, это превращение представляет собой пример механизма укрупнения, действующего в фазе раствора, с реакцией, идущей главным образом за счет снижения поверхностной энергии. Подобный механизм представляет собой рост волокна путем постепенного растворения нанопорошка в жидкой фазе, сопровождаемый транспортом жидкой фазы от растворенных частиц к растущим концам нановолокон. Этот простой механизм укрупнения должен быть общим для многих других систем материала, так что настоящее изобретение должно быть применимым для широкого круга композиций.

Новые материалы, описанные здесь, пригодны для широкого круга использования катализатора, включающего устройства для борьбы с загрязнениями, топливные элементы, перезаряжаемые батареи, молекулярные сита и синтетические катализаторы. Устройства для борьбы с загрязнениями включают те, которые имеют фильтры воздуха или жидкости для автомобилей или других транспортных средств, или для домов, контор и зданий.

Другим применением в этой области является нанесение каталитических покрытий на большие площади, например электрофоретическим отложением, где наложение электрического поля поперек электростатически стабилизированной коллоидной суспензии обеспечивает движущую силу для процесса нанесения. Этот процесс особенно хорошо подходит для отложения наноструктурных материалов, так как электрофоретическая подвижность (скорость сдвига, деленная на электрическое поле) не зависит от размера частиц. Другим преимуществом является способность к быстрому однородному нанесению осадка на сложные геометрические формы, такие как различные фильтры, используемые в автомобилях, авиалайнерах и других транспортных средствах.

Существует также настоятельная потребность в устройствах для борьбы с загрязнениями, которые могут снизить содержание частиц с размерами порядка

нескольких микрон, и устройствах, которые могут снизить содержание CO , SO_x и NO_x . Наноструктурные материалы, имеющие высокие скорости перколяции, хорошо подходят для этих целей. Другие области применения включают очистку воды, фильтрацию воздуха, очистку от тяжелых металлов, таких как ртуть, и очистку от ядерных выбросов.

Что касается применения для топливных элементов, то современные топливные элементы используют дорогие сплавы благородных металлов, например, платину в фосфорнокислотных элементах, и платину-рутений в прямых метанольных элементах. В фосфорнокислотных элементах частицы платины смешаны с подложкой из графитизированного углерода для того, чтобы максимизировать полезность материала активных центров. Используя наноструктурную двуокись марганца, содержащую волокна, можно химически диспергировать платину (I) внутри туннельных центров, (II) преимущественно на центрах марганцевой решетки, и (III) на поверхностных центрах. Новый подход повышает плотность мощности топливных элементов, а также увеличивает время их жизни. В твердых топливных элементах наноструктурные материалы с высокой плотностью активных центров по настоящему изобретению используются в форме топливных элементов с тонкой напористой пленкой циркония. Этот тип топливного элемента предпочтителен по сравнению с современными высокотемпературными твердыми топливными элементами.

Другой важной областью применения наноструктурных волокон по настоящему изобретению, в особенности волокон двуокиси марганца, является их применение в перезаряжаемых батареях. Наноструктурная волокнистая легированная литием двуокись марганца является идеальной для использования в перезаряжаемых батареях благодаря той легкости, с которой катионы лития могут диффундировать вовнутрь и наружу молекулярных клеток в структуре дефектов двуокиси марганца. В целом, такие нановолоконные структуры также могут служить превосходными катионообменными материалами. Кроме того, при удельной поверхности более чем примерно $250 \text{ м}^2/\text{г}$ они являются выдающимися каталитическими материалами для окислительных реакций и превосходными ионно-электронными проводниками для высокотоковых аккумуляторных батарей. Этот тип материала также применяется в цинково-воздушных системах батарей.

Наноструктурные волокна двуокиси марганца имеют молекулярный туннель размером $4,6 \text{ ангстрем} \times 4,6 \text{ ангстрем}$. Как показывает анализ удельной поверхности, в синтетическом материале существуют два типа пористости: (I) пористость масштаба нанометров с размером пор от примерно $2 \text{ до } 20 \text{ нм}$; и (II) пористость масштаба ангстрем с размером пор от примерно $5,6 \text{ до } 9,2 \text{ ангстрем}$. Это заставляет думать о применении материала в качестве молекулярных сит, например, для удаления нежелательных органических веществ из нефтепродуктов.

Благодаря особым характеристикам

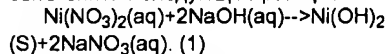
двуокиси марганца, ее кислотность может быть модифицирована путем легирования различными металлами. Легированная металлом двуокись марганца может использоваться или как кислотно-щелочной или как окислительно-восстановительный катализатор. Предшествующие работы по гранулам окиси марганца показали, что двуокись марганца особенно эффективна при разложении спиртов, окислении окиси углерода, восстановлении NO_x , гидрировании, демееталлизации нефтяных остатков, разложении органических сернистых соединений, разложении органических азотистых соединений, разложении асфальта и при конверсии NO_x , SO_x , озона и подобных реакциях.

Различные осуществления изобретения иллюстрируются ниже примерами, не несущими ограничительный характер.

ПРИМЕР 1. Наноструктурная гидроокись никеля

А. Наноструктурная дисперсная $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Исходные материалы, использованные для получения наноструктурных порошков гидроокиси никеля, включали гексагидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гексагидрат хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гидроокись натрия NaOH , и карбонат натрия Na_2CO_3 . Синтез наноструктурной $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при взаимодействии галида никеля с гидроокисью натрия может быть описан следующей реакцией:



Образование наноструктурной $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с высокой удельной поверхностью зависит от pH раствора реагентов, регулирования образования центров зародышеобразования распылением реагентов, времени отжига и температур в период орошения потоком с регулируемым pH и ультразвукового возбуждения осадков. Синтез примерно $0,45 \text{ кг}$ наноструктурной $\text{Ni}(\text{OH})_2$ описан ниже.

Вначале готовят водный предшествующий раствор из 1700 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворенной в 15 л дистиллированной деионизированной воды. Осаждение проводят совместным распылением раствора реагента гидроокиси натрия и/или карбоната натрия в рециркулируемый исходный раствор соли никеля через работающее под давлением сопло со скоростью $2,5 \text{ л/ч}$ для того, чтобы поддерживать необходимую величину pH в интервале от примерно $7 \text{ до } 12$. Более высокие значения pH приводят к сильно агломерированным частицам, тогда как более низкие величины pH не позволяют провести реакцию полностью. В ходе совместного распыления исходного раствора и раствора реагента образуется суспензия зеленого цвета, которая содержит турбостратную форму $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (турбостратная форма является промежуточной между аморфной и кристаллической). В другом варианте NiCl_2 может быть также распылен в исходный раствор через второе сопло.

После осаждения суспензию подвергают тепловой обработке при примерно 65°C в течение $2-12 \text{ ч}$, поддерживая при этом pH в интервале от примерно $7 \text{ до } 12$, что переводит турбостратную кристаллическую структуру в более стабильную форму. Эта

процедура является определяющей, так как она предназначена для стабилизации нанокристаллической структуры $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и ее электронных свойств. Суспензию затем разделяют фильтрацией и промывают дистиллированной деионизированной водой для удаления нитрата натрия и других нежелательных побочных продуктов.

Нанокристаллическую $\text{Ni}(\text{OH})_2$ затем ресуспенсируют в дистиллированной деионизированной воде и подвергают ультразвуковой обработке, используя интенсивный ультразвуковой зонд (мощность на выходе 500 Вт, длина 15 см, диаметр 2,5 см), снабженный проточной ячейкой непрерывного действия. Ультразвуковая обработка разбивает все агрегаты порошка и вводит дефекты поверхности, а также дефекты решетки в наноструктурные частицы. Эти эффекты могут оказать важное влияние на поведение активного материала в никелевом электроде.

Наконец, наночастицы предпочтительно подвергают распылительной сушке для образования нанопористых сферических порошковых агломератов, имеющих диаметры в предпочтительном интервале примерно 1-20 мкм. Распылительная сушка обеспечивает последующую переработку порошка. Распылительную сушку предпочтительно проводят так, чтобы обеспечить быструю и эффективную сушку аэрозоля, чтобы получить однородный полностью высушенный порошковый продукт, но в то же время так, чтобы сохранить структурную воду и избежать перегрева порошка. Сохранение структурной воды в порошке гидроокиси никеля является определяюще важным, так как оно будет крайне сильно влиять на свойства активного никельгидроксидного материала в обработанном электроде, например, на процент использования материала, а также на характеристики зарядки и разрядки. Важным является регулирование температуры, так как известно, что $\text{Ni}(\text{OH})_2$ подвергается нежелательной фазовой трансформации при температурах выше 200 °C.

Судя по рентгенодифрактометрии (XRD), синтетический наноструктурный порошок имеет $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ -структуру. СЭМ-микrogramмы (фиг.4) порошков после распылительной сушки показывают, что они представляют собой сферические твердые частицы с диаметром в интервале от примерно 1 до 20 мкм, хотя детальная информация не была получена. Исследования МПЭ, однако, показали, что частицы гидроокиси никеля после распылительной сушки представляют собой агломераты из многих мелких наноструктурных частиц, имеющих диаметры в интервале от 2 нм до нескольких десятков нанометров, причем большая часть частиц меньше 10 нм (фиг.5А). Средний размер частиц, рассчитанный по расширению пика рентгеновского излучения составляет около 5 нм.

$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ состоит из структуры типа сэндвича с плоскостью из атомов никеля внутри решетки из атомов кислорода (OH). Теоретическая рентгеновская плотность активного материала $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ составляет около 4,15 г/см³. Реальная плотность обычного никельгидроксидного материала

составляет примерно 1,6 - 1,8 г/см³. Существующие сферические порошки Japanese Tanaka, ссылка на которые дана выше, могут иметь насыпную плотность до 2,1 г/см³. Наноструктурная гидроокись никеля по настоящему изобретению может достичь теоретической насыпной плотности при сверхпластичных условиях. Ясно, что при сравнении с ныне доступными материалами наноструктурная гидроокись никеля имеет намного лучшие показатели насыпной плотности и энергоёмкости.

В. Наноструктурная дисперсная $\text{Ni}(\text{OH})_2$, легированная кобальтом и другими переходными металлами

Экспериментальные методики синтеза легированной кобальтом $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в основном такие же, как описано выше. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в заданном атомном соотношении (1-20% атомных) добавляют к водному раствору $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ перед распылением. Рентгеновский анализ порошков после тепловой обработки и после распылительной сушки показывает, что легированный кобальтом материал имеет $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ кристаллическую структуру, в которой не были найдены другие фазы. Морфология и микроструктуры подобны таковым для нелегированной $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Легирование на месте наноструктурной гидроокиси никеля по изобретению металлическими элементами, такими как кобальт, и другими переходными металлами, такими как цинк и марганец, а также тяжелыми металлами, включая кадмий, дополнительно улучшает характеристику наноструктурных никелевых электродов. Главные проблемы, связанные с плохим поведением современных никелевых электродов, включают: (i) эффект разбухания, который появляется после повторных циклов, и (ii) плохую проводимость между активным материалом и пористой никелевой подложкой. С целью решения этих проблем в настоящее время к активной электродной пасте добавляют окись кобальта таким образом, чтобы окись кобальта медленно растворялась в решетке никеля на поверхности порошка гидроокиси никеля. Однако кобальт обычно все же присутствует только на поверхности частиц микронного размера. Настоящее изобретение имеет преимущество в том, что оно позволяет добавлять кобальт или другой легирующий ион на молекулярном уровне.

С. Наноструктурная дисперсная и волокнистая $\text{Ni}(\text{OH})_2$, легированная алюминием

При легировании гидроокиси никеля алюминием с использованием нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) в соответствии с вышеописанной процедурой кристаллическая решетка $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ трансформируется в стабильную $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Трансформация происходит постепенно как функция количества легирующей добавки. Например, при низкой концентрации алюминия, вплоть до 5% атомных, кристаллическая структура представляет $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$; при более высоких концентрациях алюминия кристаллы постепенно трансформируются $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$; и только $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ обнаруживается при 20% атомных алюминия. Первичные испытания характеристики электрода показывают, что

емкость материала может легко достичь величины 240 мА·ч/г (требование к DOE для никель-металл-гидридных батарей для следующего поколения электрических транспортных средств более чем 200 мА·ч/г).

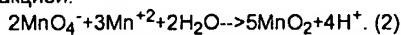
Наноструктурная Ni(OH)₂, синтезированная в соответствии с настоящим способом, может также иметь волокнистую структуру. Порошки гидроокиси никеля после распылительной сушки обнаруживают сферическую морфологию при анализе СЭМ, что описано выше как агломерация множества наноструктурных частиц гидроокиси никеля. Микрограмма материала при большем увеличении с использованием МПЭ показывают, что в зависимости от параметров синтеза индивидуальные составляющие могут быть или просто наноструктурными частицами, как показано на фиг. 5А, или смесью наноструктурных волокон с равноосными частицами, как показано на фиг. 5В.

Частицы композита, показанные на фиг. 5В, получены синтезом в присутствии от 5 до 10 и вплоть до 20% атомных алюминия.

ПРИМЕР 2. Наноструктурная двуокись марганца

А. Наноструктурная дисперсная и волокнистая MnO₂

Наноструктурные частицы и высокопористые наноструктурные волокна двуокиси марганца синтезируют путем реакции водного раствора соли щелочного металла перманганата, например, перманганата калия (KMnO₄) с сульфатом марганца (MnSO₄) в присутствии азотной кислоты в соответствии со следующей реакцией:



Приблизительно 50 г наноструктурной MnO₂ синтезируют, растворяя 55 г MnSO₄ в 188 мл деионизированной дистиллированной воды, и доводя pH раствора до значения не менее чем 1 добавлением HNO₃. Раствор реагента, содержащий 36,8 г KMnO₄ в 625 мл деионизированной дистиллированной воды, вводят в виде распыленного аэрозоля в реакционный сосуд, содержащий циркулирующую смесь MnSO₄/HNO₃ при интенсивном перемешивании раствора в реакционном сосуде. Как было указано выше при описании фиг. 2, рециркулирующей исходный раствор распыляется совместно с раствором реагента. Молекулярное смешение раствора реагента и исходного раствора приводит к образованию окрашенной в кофейный цвет коллоидной суспензии наноструктурной двуокиси марганца. Анализ образца высушенного порошка из этой суспензии показывает аморфные частицы, имеющие диаметр меньше 10 микрон.

Коллоидную суспензию затем подвергают тепловой обработке в реакционном сосуде при температуре, эффективной для удаления воды, предпочтительно в интервале от 100 до 120°C в течение 2-24 ч. Тепловая обработка постепенно превращает аморфные частицы в хаотичную ткань наноструктурных волокон. Для полного превращения требуется тепловая обработка в течение примерно 24 ч. После тепловой обработки проводят ультразвуковую обработку коллоидной суспензии, используя 550 Вт ультразвуковой гудок, для того, чтобы минимизировать

возможную агломерацию продуктов синтеза двуокиси марганца. Получившиеся наноструктурные волокнистые продукты отфильтровывают и промывают дистиллированной деионизированной водой для удаления нежелательных побочных продуктов реакции. Наконец отмытые волокнистые порошки двуокиси марганца диспергируют в поверхностно-активном веществе, таком как этанол, путем ультразвуковой обработки, выделяют фильтрацией и сушат в печи при 100°C в течение 4-12 часов.

Рассмотрение этих волокнистых порошков двуокиси марганца под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) показывает волнообразную волокнистую сетку (фиг. 6). Хотя большее разрешение недоступно для СЭМ, микрограммы показывают характерную морфологию "птичьего гнезда", которая появляется в результате переплетения волокон, где каждое "птичье гнездо" имеет диаметр около 10 мкм и является сборкой многих отдельных наноструктурных волокон.

В. Влияние параметров процесса на кристаллическую структуру MnO₂

Образование наноструктурной двуокиси марганца, имеющей волокнистую структуру, зависит от надлежащего выбора концентрации азотной кислоты, температуры тепловой обработки и продолжительности тепловой обработки. Как описано ниже, величина pH 1 или ниже и температура циркулирующего потока во время тепловой обработки от примерно 60 до 100°C в течение времени от нескольких часов до 48 ч дают в результате морфологию птичьих гнезд, состоящих из волокон диаметром в интервале 5 - 25 нм, где каждое птичье гнездо имеет диаметр около 10 мкм. Систематические исследования были проведены для того, чтобы определить условия для оптимизации холландитной кристаллической структуры двуокиси марганца в процессе химического синтеза. Исследования показали, что двуокись марганца, синтезированная без добавления азотной кислоты к раствору сульфата марганца показывает пренебрежимо малую кристалличность и может рассматриваться как по существу аморфная. Напротив, двуокись марганца, синтезированная с добавлением азотной кислоты имеет явно выраженную кристаллическую структуру. Как следствие этого открытия, при синтезе использовали стандартную величину pH ниже 1.

Продолжительность тепловой обработки является определяющей для получения наноструктурной двуокиси марганца. При совместном распылении раствора реагента KmnO₄ с раствором MnSO₄ в присутствии окислителя образуется аморфный порошок. Типичная СЭМ-микрограмма на фиг. 7А показывает, что этот аморфный порошок состоит из сферических агломератов диаметром приблизительно 0,1-0,5 микрон с относительно гладкими поверхностями.

Нагрев этого раствора при его циркуляции при 60°C в течение 2 ч увеличивает размер первоначальных агломератов до 0,5-3 мкм. Поверхность некоторых агломерированных масс начинает показывать развитие волокнистой структуры поверхности с многочисленными волокнами, торчащими с поверхности агломерированных масс, как

показано на фиг.7В. Кроме того, присутствуют свободные от волокон агломераты.

После 4 ч тепловой обработки при той же температуре размер агломерированных масс вырастает до 1-5 мкм, и волокнистая структура поверхности проявляется намного сильнее. Не наблюдаются изменения во внутренней части масс агломерированных частиц. В то время как в структуре продолжают образовываться очень маленькие волокна, по-видимому, самые большие волокна достигают максимального размера около 25 нм в поперечном сечении и приблизительно 0,5 микрон в длину.

После 6-8 ч тепловой обработки многие из более крупных агломератов показывают хорошо развитую волокнистую структуру или морфологию "птичьего гнезда", которая состоит из хаотичной трехмерной неплотной ткани из волокон (фиг.7С).

После 24 ч тепловой обработки волокнистая структура птичьего гнезда была полностью развитой, без видимых остатков первоначальных нанодисперсных агломератов внутри нее. На этой стадии типичная структура птичьего гнезда имеет диаметр около 3-10 мкм, включая многие вплетенные внутрь нановолокна, проходящие через всю структуру (фиг.7D).

Фиг. 8 показывает данные РДА (рентгенодифракционного анализа) образцов, взятых после вышеупомянутых периодов орошения. Свежеосажденные порошки имели очень широкий пик при $35^\circ 2\theta$. Спустя 2 ч орошения начинают развиваться пик (020) при примерно $66^\circ 2\theta$ и отражения типа (211) при примерно $37,5^\circ 2\theta$. Эти два пика связаны с началом роста волокон. После нагревания этого раствора с орошением в течение 4 ч начинают развиваться все другие главные РДА-пики, включая характерный пик (200) на примерно $17,5^\circ 2\theta$. Ширина пика (200) связана с диаметром нановолокон. Все эти пики являются широкими, показывая, что волокна имеют малые размеры. Спустя 8 ч нагрева с орошением РДА-пики продолжают развиваться, но все еще остаются относительно широкими, показывая на этой стадии некую аморфную подложку в дифракционной решетке. Спустя 16 ч нагревания раствора с орошением, были получены хорошо развитые РДА-пики для фазы холландита криптомеланового типа, и не обнаруживалась сколько-нибудь значительная аморфная подложка. Судя по СЭМ-анализам спустя 24 ч при орошении полностью развивается волокнистая структура с волокнами, имеющими диаметр примерно от 5 до 25 нм и длину от десятков нанометров до 1 мкм.

С. Наноструктурная MnO_2 , легированная Со, Ее и Рг

Общая процедура синтеза наноструктурной двуокиси марганца, содержащей выбранные легирующие элементы, подобна той, которая использована при синтезе нелегированных материалов, но включает дополнительно добавление водного раствора соответствующего галида металла к раствору $MnSO_4$. Например, при получении 50 г порошка, легированного 0,4М кобальта 123 мл 7М $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ добавляют к раствору $MnSO_4$ перед его реакцией с окислителем $KMnO_4$. Легированная кобальтом двуокись

марганца также дает волокнистую суперструктуру птичьего гнезда, на которую влияют условия синтеза двуокиси марганца, в особенности, время тепловой обработки и концентрация кобальта, как будет описано ниже.

После осаждения легированная кобальтом двуокись марганца внешне похожа на порошок нелегированной двуокиси марганца. Наноструктурные частицы имеют диаметр от примерно 0,1 до 0,5 мкм и имеют форму сферических агломератов (фиг.9А). Даже на этой стадии малые волокноподобные структуры начинают появляться на поверхности агломерированных наноструктурных частиц. При нагревании при $60^\circ C$ в течение 2 ч развиваются кораллоподобные структуры (фиг.9В), характеризующиеся многочисленными очень тонкими иглоподобными усами на поверхности агломерированных частиц. После 12 ч нагрева первоначальные кораллоподобные структуры изменяются в более агломерированные массы с начальным появлением морфологии птичьего гнезда (фиг.9С). Агломерированная масса имеет размер от примерно 0,5 мкм до примерно 3 мкм. На поверхности начинают расти усы, тогда как внутренность агломератов все еще остается частицеподобной. Размер этих усов варьируется от нескольких нанометров до примерно 20 нм в диаметре и от нескольких десятков нанометров вплоть до примерно 0,5 мкм в длину. После 24 ч нагрева размеры агломерированных масс возрастают до примерно 3-10 мкм и они теперь состоят преимущественно из переплетенных волокон, образующих морфологию птичьего гнезда. Максимальный диаметр волокна составляет около 25 нм при длине в интервале от нескольких десятков нанометров до микронного диапазона. На этой стадии, однако, все еще остается небольшая доля непревращенных кораллоподобных частиц более малого размера. После нагрева в течение 48 ч при той же температуре получается полностью развитая структура птичьего гнезда из переплетенных волокон (фиг.9D).

Продолжительность тепловой обработки осажденного порошка двуокиси кобальт-марганца оказывает ощутимый эффект на удельную поверхность порошка. Свежеосажденный материал имеет удельную поверхность около $150 \text{ м}^2/\text{г}$. После 0,5 ч нагревания, однако, удельная поверхность возрастает до $180 \text{ м}^2/\text{г}$. Это увеличение может быть вызвано тем, что начальные агломераты наночастиц более компактны и очень малые волокна на поверхности агломератов создают много центров кристаллизации. Удельная поверхность порошков начинает снижаться после 2 ч нагрева до $170 \text{ м}^2/\text{г}$. Это снижение продолжается до полного развития волокон. Полностью развитая наноструктурная волокнистая $Co-MnO_2$ с 4,819 вес.% кобальта имеет удельную поверхность $120 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как легированная железом двуокись марганца может иметь удельную поверхность вплоть до $280 \text{ м}^2/\text{г}$.

Д. Морфологические характеристики наноструктурной MnO_2

(а) Прямые исследования атомных

решеток

Сканирующая электронная микроскопия двуокиси марганца после тепловой обработки показывает существование формирований типа птичьего гнезда, соединенных наноструктурными волокнами двуокиси марганца, как показано на фиг.6. МПЭ показывает, что индивидуальные волокна являются цилиндрическими монокристаллами, имеющими диаметр волокна в интервале от примерно 5 до 50 нанометров и длину в интервале от нескольких десятков нанометров до примерно 1-3 мкм. Структурный анализ дополнительно подтвердил, что нановолокна состоят из ориентированных по оси b единичных кристаллов, которые имеют холландитовую структуру и состав, соответствующий KMn_2O_5 . У этой структуры примерно половина доступных K^+ центров занята, а остальные свободны. Этот тип окиси марганца может быть отнесен к молекулярным ситам, что делает его особо привлекательным для целей катализа и ионообмена. Обычно материалы, имеющие поры такого наноразмера, являются превосходными катионообменными материалами. Кроме того, при удельной поверхности более $200 \text{ м}^2/\text{г}$ они являются хорошими каталитическими материалами для окислительных реакций и ионно-электронными проводниками для высокочастотных аккумуляторных и перезаряжаемых батарей.

Для анализа индивидуальных нановолокон использовали также МПЭВР по двум направлениям. Фиг.10 представляет картину МПЭВР поперечного сечения волокна параллельно b -оси нановолокна. Фиг.10В показывает увеличенный вид туннелей решетки в той же самой микрограмме. Схематическое изображение атомной ориентации наложено на микрограмму с границами, определенными вставкой справа. Туннели решетки видны и на проекции компьютерной модели и на МПЭВР-микрограмме. Все туннели являются двойными цепями октаэдра Mn , причем каждая пара цепей соединена под примерно прямым углом, образуя квадратную структуру (2.2). Эти молекулярные туннели имеют размер $4,6 \times 4,6 \text{ \AA}$. В противоположность

этому часто наблюдаются также намного большие дырки наномасштаба или поры диаметра 1-2 нм. Дырка диаметром приблизительно 1 нм видна на этом конкретном изображении. Эти туннели и дырки изображены схематично на фиг.11.

(b) Характеристики роста структур птичьего гнезда

Фиг. 12 показывает далее рост волокон на различных стадиях, а именно: гладкие поверхности свежесозданной двуокиси марганца (фиг.12А), образование зародышевых волокон, начинающееся на поверхности агломерированных масс после нескольких часов тепловой обработки (фиг.12В); их рост до длинных пучков волокон (фиг. 12С); последующее взаимопроникновение волокон (фиг.12Д); и, наконец, трехмерная хаотичная неплотно сплетенная структура (фиг.12Е). Важным фактором этого роста является направленный вниз рост наноструктурных волокон в

аморфную подложку. Не связывая это с теорией, это может быть просто результатом ближней диффузии в твердом состоянии через подложку к растущему "корню" нановолокна, так как кристаллическая структура более стабильна, чем аморфное состояние.

В результате химические потенциалы ионов марганца и кислорода будут обращены понижающимся градиентом к любой кристаллической области в контакте с аморфным агломератом. Из этого можно заключить, что обращенный вниз рост является примером механизма укрупнения, действующего в фазе раствора, где реакция происходит прежде всего за счет снижения энергии поверхности. Подобным механизмом является рост волокна при постепенном растворении нанопорошка в жидкой фазе, сопровождающийся транспортом жидкой фазы от растворяющейся частицы к растущим кончикам нановолокон. Этот простой механизм укрупнения может быть общим для многих других систем материалов, так что настоящее изобретение может широко применяться для множества композиций.

Е. Дефекты структур

(a) Структурные дефекты

В наноструктурных волокнах наблюдались также несовершенства кристаллов или дефекты. Как показано на фиг.13А и 13В, краевые дислокационные диполи (линия дефектов) противоположного знака видны, если рассматривать волокно перпендикулярно его цилиндрической поверхности (или в направлении туннеля). Эти краевые дислокационные диполи будут приводить в результате к образованию рядов вакансий, что обеспечивает пути для быстрой диффузии атомных и/или электронных частиц по диаметру поперек нановолокон. Эти дислокации заканчиваются вдоль прямой линии, которая нормальна к оси роста, или b -оси. Более точно, эти диполи создают ряды вакансий (пустоты), нормальные к оси нановолокна, как показано на фиг.11А. Подобным образом окончание линии дислокаций, параллельной оси роста, видно в направлении, параллельном направлению туннеля (поперечное сечение волокна), как показано на фиг.14А. Эта линия дислокаций выходит из пересечения четырех вышеупомянутых линий дислокации, которые встречаются на центральной линии нановолокна.

Существование дислокационных диполей в нановолокнах имеет последствия, связанные с использованием этого нановолокнистого материала. В ионных кристаллах дислокации, заканчивающиеся внутри волокон, будут создавать эффективные заряды, связанные со сливающимися центрами дислокации. Знак этих зарядов зависит от атомной среды, окружающей пустоты. Замещение элементом противоположного знака может изменить эффективный заряд у пустоты на противоположный простым боковым замещением, чтобы поддержать баланс зарядов. Найдено, что эффективный заряд, создаваемый окончанием дислокаций внутри кристалла, будет иметь треугольную форму.

Поскольку имеют дело с ионными кристаллами, существование дислокации, заканчивающихся внутри волокна, будет в

основном создавать эффективные заряды, связанные со слившимся центром дислокации, расположенным в этом случае диаметрально противоположно поперек волокна. Следует ожидать, что квадратные туннели решетки 0,46 x 0,46 нм будут идеальными для замещения ионов лития. Кроме того, высокая плотность атомных ступеней (фиг.14В) легко идентифицируется при виде, параллельном оси роста волокна, и она может функционировать как активные центры с энергетической точки зрения.

Другой характерной чертой новых структур по настоящему изобретению является высокая степень пористости, включающая микро- и мезопористость. Природа пористости может быть изменена легированием различными концентрациями переходных металлов. Материал с внутренними дефектами показан схематично на фиг. 11В, а легированные материалы с дефектом и материалы с гибридными характеристиками дефектов показаны схематично на фиг.11С и 11Д.

(b) Пористость и удельная поверхность

Наноструктурная волокнистая двуокись марганца имеет высокую удельную поверхность и относительно малый размер пор. Другой важной чертой синтетического материала является то, что его свойства могут быть существенно модифицированы изменением типа и концентрации легирующей добавки. Например, при введении железа в качестве легирующей добавки измеряемая методом БЭТ удельная поверхность может быть увеличена до 280 м²/г с объемом пор 0,323 см³/г. Объем пор измеряли введением в пробу жидкого азота, где объем пор (V_p) подсчитывали как V_p=(вес N₂)/(плотность N₂). Объемы пор приведены ниже в таблице, в которой приведены измеренная методом БЭТ удельная поверхность наноструктурной волокнистой двуокиси марганца, легированной различными концентрациями кобальта, меди и железа, показывая пустоты, обусловленные микропористостью и мезопористостью.

Микропористость определяется, как пористость с порами диаметром меньше, чем 10 Å. Микропористость может быть связана с

данными по объему пор. Типичные распределения пористости для двуокиси марганца с 0,1М и 0,4М меди показаны на фиг.15А и 15В. Например, при легировании 0,1М медью обнаружены диаметры пор двух размеров 5,6 и 9,2 Å, причем 85% пор

относятся к размеру 5,6 Å. Однако, когда концентрация меди увеличивается до 0,4М 70% пор приходится на размер 9,2 Å, что

может быть обусловлено тем, что при увеличении концентрации легирующей добавки большая часть

пор 5,6 Å оказывается блокированной медью. Микропористость связывается с дефектами решетки, включая большие дырки, существующие в волокнах.

Мезопористость определяется как пористость с порами диаметром больше, чем 10 Å. Данные о мезопористости получают адсорбционно-десорбционным методом.

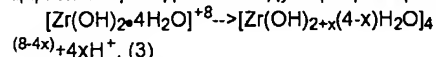
Мезопористость, обнаруживаемая у синтетической двуокиси марганца, зависит от того, как уложены и соединены ее волокна. Фиг.16А и 16В показывают изотермы адсорбции/десорбции образцов двуокиси марганца, легированной 0,1М и 0,4М медью. Обе изотермы относятся к типу II (то есть цилиндрические, прорезные или квадратные) по классификации Brunauer et al. для материалов с микропористостью и мезопористостью, приведенной в Journal of American Chemical Society, Vol.62, 1723 (1940).

Объем пор микропор близок к 25 см³/г для обоих образцов. Значение адсорбции P/P₀ оценивалось в интервале 0,1-0,95, что связано с мезопористостью, увеличивающейся почти до 55 см³/г для 0,1М меди и до 75 см³/г для 0,4М меди. Увеличение мезопористости для 0,4М меди возможно обусловлено присоединением волокон к доменам меди. Подобным образом гистерезис, наблюдаемый для образцов 0,4М меди в интервале P/P₀ 0,8-0,9, связан с присутствием пор типа "чернильницы", возможно закупоренной отложением частиц меди.

ПРИМЕР 3. Наноструктурная окись циркония, стабилизированная иттрием

Факторы, определяющие качество конечного продукта - порошка Y₂O₃/ZrO₂, включают pH, концентрацию раствора, образование и рост зародышей и концентрацию добавки

поверхностно-активного вещества. Исходными материалами являются хлорид циркония (ZrOCl₂·8H₂O), хлорид иттрия (YCl₃·6H₂O) и гидроокись аммония (NH₄OH). Синтез стабилизированной иттрием окиси циркония проводят по следующей реакции:



Общая процедура синтеза подобна описанной выше. Водные растворы реагента с ZrOCl₂·8H₂O YCl₃·6H₂O распыляют совместно, как показано на фиг.2, в реакционный сосуд, содержащий рециркулируемый исходный раствор NH₄OH в дистиллированной деионизированной воде при интенсивном перемешивании образующейся водной смеси. Для поддержания pH NH₄OH непрерывно добавляют в реакционный сосуд. Продукт реакции затем выделяют фильтрацией, промывают, ресуспендируют, обрабатывают ультразвуком и затем сушат, получая порошок гидроокиси иттрия/циркония, который затем подвергают тепловой обработке при повышенных температурах, чтобы получить готовый порошок наноструктурной Y₂O₃/ZrO₂.

Получение от 0,5 до 1 кг наноструктурного порошка Y₂O₃/ZrO₂, содержащего 7% атомных Y₂O₃ начинают с приготовления водных растворов 1120 г ZrOCl₂·8H₂O и 250 г YCl₃·6H₂O YCl₃·6H₂O в 22,4 л деионизированной дистиллированной воды. (Составы, имеющие другое содержание иттрия, готовят, меняя количество YCl₃·6H₂O в растворах реагента). Осаждение происходит при совместном распылении этого водного раствора солей в водный раствор NH₄OH в реакционном сосуде через сопла, под

давлением NH_4OH также добавляют по необходимости, чтобы поддерживать pH водного раствора в интервале между 8 и 11. После того, как добавление водного раствора солей завершено, раствор перемешивают дополнительно в течение 2-4 ч, чтобы обеспечить полное протекание реакции. Образовавшийся в результате осадок содержит наноструктурные гидроокиси иттрия/циркония.

После осаждения гидроокиси выделяют фильтрацией и промывают. Осадок затем ресуспендируют в дистиллированной деионизованной воде и обрабатывают ионообменной смолой для удаления хлорида аммония и других нежелательных побочных продуктов. Ионообменную смолу удаляют фильтрацией через крупноволокнистый фильтр, и затем выделяют осадок фильтрацией через мелковолокнистый фильтр.

Наноструктурные гидроокиси иттрия/циркония затем ресуспендируют в дистиллированной деионизованной воде и обрабатывают ультразвуком, используя интенсивный ультразвуковой зонд (мощность на выходе 550 Вт, длина 15 см, диаметр 2,5 см). Эта обработка является важной стадией технологии, так как она разрушает агрегаты порошка и вводит дефекты поверхности в решетку наноструктурных частиц. И дезагломерация, и существование дефектов поверхности важны для влияния на поведение активного материала никелевого электрода.

По меньшей мере один поверхностно-активный агент, такой как этанол, добавляют затем к частицам гидроокиси, чтобы обеспечить минимальное агрегирование частиц при дальнейшей тепловой обработке. Тепловую обработку проводят на воздухе при температурах в интервале от примерно 200°C до примерно 800°C , чтобы получить наноструктурный порошок $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Наноструктурный порошок затем суспендируют в растворе поливинилового спирта (ПВС) в воде, где количество ПВС составляет 3-12% вес в расчете на ZrO_2 и количество воды в 2-4 раза больше веса ZrO_2 . Суспензию наночастиц затем подвергают распылительной сушке, чтобы образовать нанопористые сферические агрегаты порошка, имеющие диаметры в интервале от примерно 1 до 200 мкм, причем каждый агрегат представляет собой множество наноструктурных зерен $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Распылительная сушка с получением частиц в такой форме обеспечивает дальнейшее обращение и превращение порошка, например, она улучшает однородность характеристик текучести агломерированных частиц для применения при термическом распылении.

Рентгено-дифракционный анализ наноструктурных порошков $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ показывает, что структура фаз зависит от концентрации иттрия. Без добавления иттрия получается только моноклинная окись циркония. При концентрации иттрия 2,5 атомных процента порошок содержит и моноклинную и тетрагональную фазы, тогда как при концентрации иттрия 5 атомных %

доминирующая тетрагональная фаза сосуществует с небольшим количеством моноклинной фазы. При 7% атомных иттрия структура кубическая.

Морфологические исследования наноструктурных порошков $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ перед распылительной сушкой с использованием МПЭ и МПЭВР показывают, что наноструктурные порошки представляют собой фасеточные микрочастицы, имеющие размеры зерна менее чем 10 нм при среднем размере зерен около 5 нм (фиг.17). Эти мелкие зерна свободно агломерированы в более крупные агрегаты, имеющие диаметр менее чем примерно 500 нм. Непосредственное рассмотрение решетки индивидуальных наночастиц под электронным микроскопом высокого разрешения показывает, что расстояние между плоскостями кристаллической решетки у границы зерна больше чем во внутренней части зерна. Эти изображения также показывают существование многих поверхностных ступенек. Этот феномен крайне важен для катализаторов, так как эти неполные поверхности являются более энергетичными и обеспечивают высокую плотность каталитических центров.

Хотя были показаны и описаны предпочтительные варианты осуществления изобретения могут быть произведены различные модификации и замены, не нарушающие смысл и предмет изобретения. Соответственно следует понимать, что настоящее изобретение описано для иллюстрации, а не для ограничения.

Формула изобретения:

1. Способ синтеза наноструктурных окисей и гидроокисей, включающий приготовление водного исходного раствора и водного раствора реагента; совместное распыление водного раствора реагента в водный исходный раствор и осаждение тем самым порошка наноструктурной окиси или гидроокиси из смеси водного исходного раствора и водного раствора реагента; тепловую обработку и ультразвуковую обработку наноструктурной окиси или гидроокиси.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что по меньшей мере один из водного исходного раствора и водного раствора реагента содержит по меньшей мере одну водорастворимую соль, предшествующую наноструктурной окиси или гидроокиси.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что водорастворимая предшествующая соль является солью металла или редкоземельной солью.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что водорастворимая предшествующая соль является по меньшей мере одной из солей никеля, солей марганца, солей иттрия, солей циркония, солей алюминия, солей кремния, солей магния, солей кобальта, солей ванадия, солей молибдена, солей цинка, солей меди, солей титана, солей железа, солей вольфрама или солей редкоземельных металлов.

5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что водорастворимая соль представляет собой $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , NiCl_2 , MnSO_4 , KMnO_4 , NaMnO_4 , LiMnO_4 , YCl_3 , ZrOCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что по меньшей мере один из водного исходного раствора или водного раствора реагента содержит окислитель, кислоту или основание.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что тепловая обработка является эффективной для превращения осажденной наноструктурной окиси или гидроокиси в более стабильную кристаллическую структуру.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что тепловая обработка проводится в интервале температур от примерно 60 до 800°C.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что после тепловой обработки и обработки ультразвуком наноструктурная окись или гидроокись подвергается распылительной сушке, тем самым образуя наноструктурные агломераты, имеющие диаметр в интервале от примерно 0,1 до 200,0 мкм.

10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что наноструктурная окись или гидроокись является по меньшей мере одной из окисей или гидроокисей никеля, марганца, иттрия, циркония, алюминия, кремния, магния, кобальта, ванадия, молибдена, цинка, серебра, титана, железа, меди, вольфрама или редкоземельных металлов.

11. Способ по п. 1, отличающийся тем, что наноструктурная окись или гидроокись включает гидроокись никеля, гидроокись никеля, легированную по меньшей мере одним из алюминия, кобальта, кадмия, марганца или цинка, гидроокись марганца, гидроокись марганца, легированную по меньшей мере одним из кобальта, железа или платины, окись иттрия, окись циркония или стабилизированную иттрием окись циркония.

12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стадию тепловой обработки осуществляют до стадии ультразвуковой обработки.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что наноструктурная окись или гидроокись включает гидроокись никеля или гидроокись марганца.

14. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стадию ультразвуковой обработки осуществляют до стадии тепловой обработки.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что наноструктурная окись или гидроокись включает окись иттрия, окись циркония или их сочетание.

16. Наноструктурные окиси или гидроокиси, синтезированные по способу п. 1.

17. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 16, отличающаяся тем, что наноструктурная окись или гидроокись является окисью или гидроокисью никеля, марганца, иттрия, циркония, алюминия, кремния, магния, кобальта, ванадия, молибдена, цинка, серебра, титана, железа, кобальта, меди, вольфрама или редкоземельных металлов.

18. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 16, отличающаяся тем, что наноструктурная окись или гидроокись представляет собой гидроокись никеля, гидроокись никеля, легированную по меньшей мере одним металлом, выбранным из алюминия, кобальта, кадмия, марганца или цинка, окись марганца, окись марганца, легированную по меньшей мере одним металлом, выбранным из кобальта, железа или платины, окись иттрия, окись циркония или стабилизированную иттрием окись

циркония.

19. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 16, отличающаяся тем, что по меньшей мере часть окиси или гидроокиси присутствует в форме сборок волокон, где наноструктурные волокна имеют диаметры меньше, чем примерно 100 нм.

20. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 19, отличающаяся тем, что волокна имеют диаметры меньше, чем примерно 50 нм.

21. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 19, отличающаяся тем, что наноструктурные волокна имеют отношение размеров более, чем примерно 10.

22. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 19, отличающаяся тем, что наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстояние примерно 0,5-200,0 нм.

23. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 22, отличающаяся тем, что наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстояние примерно 5-50 нм.

24. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 19, отличающаяся тем, что пористость сборки наноструктурных волокон больше, чем примерно 60 об. %.

25. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 24, отличающаяся тем, что пористость сборки наноструктурных волокон больше, чем примерно 80 об. %.

26. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 19, отличающаяся тем, что содержит, кроме того, наноструктурные частицы, где наноструктурные частицы имеют диаметры меньше, чем примерно 100 нм.

27. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 26, отличающаяся тем, что наноструктурные частицы имеют диаметр от примерно 1 до 100 нм.

28. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 27, отличающаяся тем, что наноструктурные частицы присутствуют в форме агломератов, где агломераты имеют диаметры от примерно 0,1 до 200,0 мкм.

29. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 28, отличающаяся тем, что агломераты являются пористыми, причем поры имеют диаметры в интервале от примерно 0,5 до 20,0 нм.

30. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 25, отличающаяся тем, что агломераты наноструктурных частиц составляют от примерно 60 до 90% от общего объема наноструктурной окиси или гидроокиси.

31. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 19, включающая окиси или гидроокиси никеля, марганца, иттрия, циркония, алюминия, кремния, магния, кобальта, ванадия, молибдена, цинка, серебра, титана, железа, меди, вольфрама, других редкоземельных металлов или их комбинации.

32. Наноструктурная окись или гидроокись по п. 19, включающая двуокись марганца или гидроокись никеля.

33. Композиция, включающая гидроокись никеля, отличающаяся тем, что частицы или волокна гидроокиси никеля имеют диаметр меньше, чем примерно 100 нм.

34. Композиция по п. 33, отличающаяся тем, что наноструктурная гидроокись никеля легирована по меньшей мере одним металлом.

35. Композиция по п. 34, отличающаяся

тем, что по меньшей мере один металл представляет собой кобальт, алюминий, платину, медь, титан, вольфрам, щелочной металл, благородный металл или полупроводящий металл.

36. Композиция, включающая наноструктурную дисперсную или волокнистую двуокись марганца, отличающаяся тем, что частицы или волокна двуокиси марганца имеют диаметр меньше, чем примерно 100 нм.

37. Композиция по п. 36, отличающаяся тем, что наноструктурная двуокись марганца легирована по меньшей мере одним металлом.

38. Композиция по п. 37, отличающаяся тем, что по меньшей мере один металл представляет собой кобальт, алюминий, платину, медь, титан, вольфрам, щелочной металл, благородный металл или полупроводниковый металл.

39. Композиция, включающая наноструктурную дисперсную или волокнистую окись циркония, отличающаяся тем, что частицы или волокна двуокиси циркония имеют диаметр меньше, чем примерно 100 нм.

40. Композиция по п. 39, отличающаяся тем, что наноструктурная окись циркония содержит, кроме того, наноструктурную окись иттрия.

41. Наноструктурные композитные материалы, отличающиеся тем, что они включают по меньшей мере одну сборку наноструктурных волокон, где наноструктурные волокна имеют диаметры меньше, чем примерно 100 нм, и по меньшей мере один агломерат наноструктурных частиц, смежный или частично или полностью с по меньшей мере одной сборкой, где наноструктурные частицы имеют диаметры менее, чем примерно 100 нм.

42. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна имеют отношение размеров больше, чем примерно 10.

43. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстояние примерно 0,5-200,0 нм.

44. Наноструктурные композитные материалы по п. 43, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстояние примерно 5-50 нм.

45. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, отличающиеся тем, что пористость по меньшей мере одной наноструктурной сборки волокон больше, чем примерно 60 об. %.

46. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, отличающиеся тем, что пористость по меньшей мере одной наноструктурной сборки волокон больше, чем примерно 80 об. %.

47. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, отличающиеся тем, что агломераты наноструктурных частиц имеют диаметры от примерно 0,1 до 200,0 мкм.

48. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, отличающиеся тем, что агломераты наноструктурных частиц составляют примерно 60-90% от объема наноструктурного материала.

49. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, отличающиеся тем, что

включают окиси или гидроксиды никеля, марганца, иттрия, циркония, алюминия, кремния, магния, кобальта, ванадия, молибдена, цинка, серебра, титана, железа, меди, вольфрама или других редкоземельных металлов.

50. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, состоящие из двуокиси марганца или гидроксиды никеля.

51. Наноструктурные композитные материалы по п. 41, отличающиеся тем, что композиты имеют высокую скорость перколяции и высокую плотность активных центров.

52. Наноструктурные композитные материалы, отличающиеся тем, что они включают по меньшей мере одну сборку наноструктурных волокон, где наноструктурные волокна имеют диаметры меньше, чем примерно 100 нм, и наноструктурные частицы, смежные или частично или полностью с по меньшей мере одной сборкой, где наноструктурные частицы имеют диаметры менее чем примерно 100 нм.

53. Наноструктурные композитные материалы по п. 52, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна имеют отношение размеров больше, чем примерно 10.

54. Наноструктурные композитные материалы по п. 52, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстояние примерно 0,5-200,0 нм.

55. Наноструктурные композитные материалы по п. 52, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстояние примерно 5-50 нм.

56. Наноструктурные композитные материалы по п. 52, отличающиеся тем, что пористость по меньшей мере одной наноструктурной сборки волокон больше, чем примерно 60 об. %.

57. Наноструктурные композитные материалы по п. 52, отличающиеся тем, что пористость по меньшей мере одной наноструктурной сборки волокон больше, чем примерно 80 об. %.

58. Наноструктурные композитные материалы по п. 52, отличающиеся тем, что композиты имеют высокую скорость перколяции и высокую плотность активных центров.

59. Наноструктурные композитные материалы, отличающиеся тем, что они содержат по меньшей мере одну сборку наноструктурных волокон, где наноструктурные волокна имеют диаметры менее 100 нм.

60. Наноструктурные композитные материалы по п. 59, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна имеют отношение размеров больше, чем примерно 10.

61. Наноструктурные композитные материалы по п. 59, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстояние примерно 0,5-200,0 нм.

62. Наноструктурные композитные материалы по п. 59, отличающиеся тем, что наноструктурные волокна отстоят друг от друга на расстояние примерно 5-50 нм.

63. Наноструктурные композитные материалы по п. 59, отличающиеся тем, что пористость по меньшей мере одной наноструктурной сборки волокон больше, чем примерно 60 об. %.

64. Наноструктурные композитные

RU 2 1 9 4 6 6 6 C 2

материалы по п. 59, отличающиеся тем, что пористость по меньшей мере одной наноструктурной сборки волокон больше, чем примерно 80 об. %.

65. Наноструктурные композитные материалы по п. 59, отличающиеся тем, что композиты имеют высокую скорость перколяции и высокую плотность активных центров.

66. Наноструктурные композитные материалы по п. 59, включающие окись или гидроокись никеля, марганца, иттрия,

циркония, алюминия, кремния, магния, кобальта, ванадия, молибдена, цинка, серебра, титана, железа, меди, вольфрама, других редкоземельных металлов, или их комбинации.

5 Приоритет по пунктам:
18.11.1996 по пп. 1-8, 10-20, 22, 26, 29, 31-41, 43, 49-52, 54, 59, 61 и 66;
22.11.1996 по пп. 9, 21, 24-25, 28, 42, 45-48, 53, 56-58, 60, 63-65;
10 05.03.1997 по пп. 23, 27, 30, 44, 55 и 62.

15

20

25

30

35

40

45

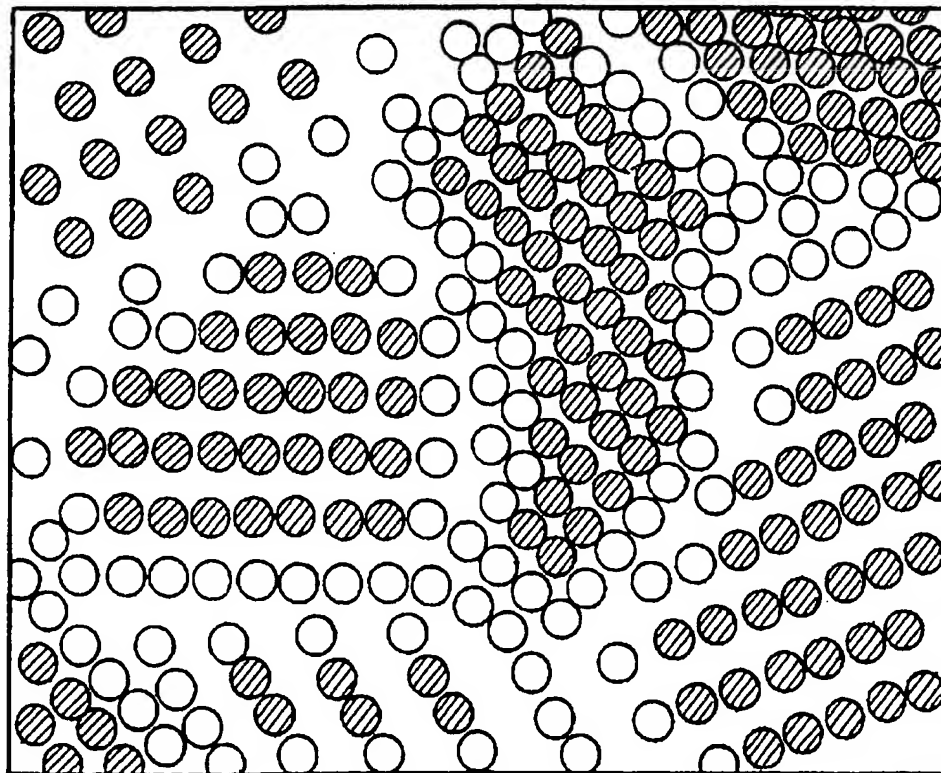
50

55

60

RU ? 1 9 4 6 6 6 C 2

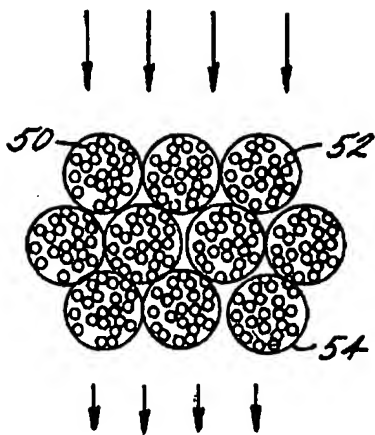
Концентрация легирующей добавки	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Поры (максимум), \AA	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Co=0,01M	84	201	0,088
Co=0,1M	105	203	0,136
Co=0,4M	120	202	0,44
Cu=0,01M	85	201	0,083
Cu=0,1M	94	209	0,115
Cu=0,4M	115	210	0,141
Fe=0,01M	90	209	0,118
Fe=0,1M	95	119	0,158
Fe=0,4M	280	206	0,323



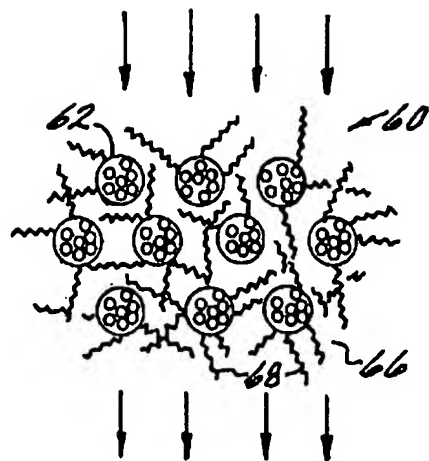
Фиг. 1

RU 2 1 9 4 6 6 6 C 2

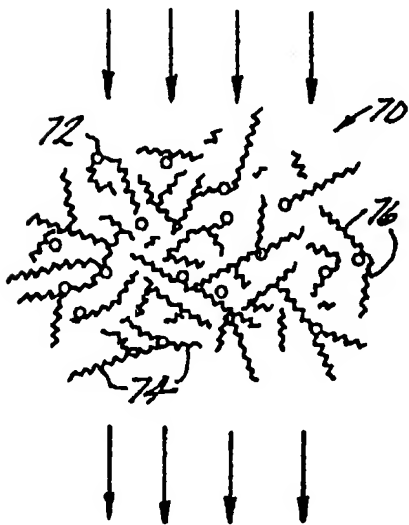
RU 2 1 9 4 6 6 6 C 2



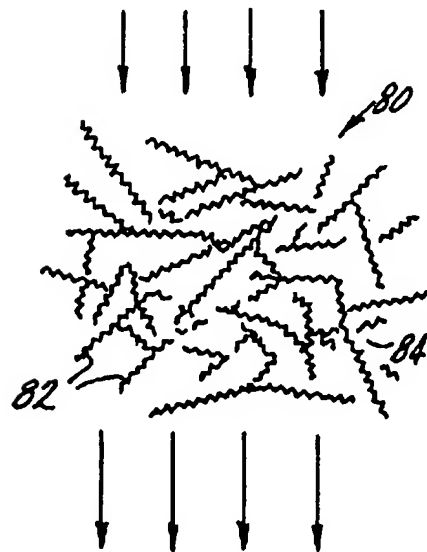
Фиг. 3А



Фиг. 3В



Фиг. 3С

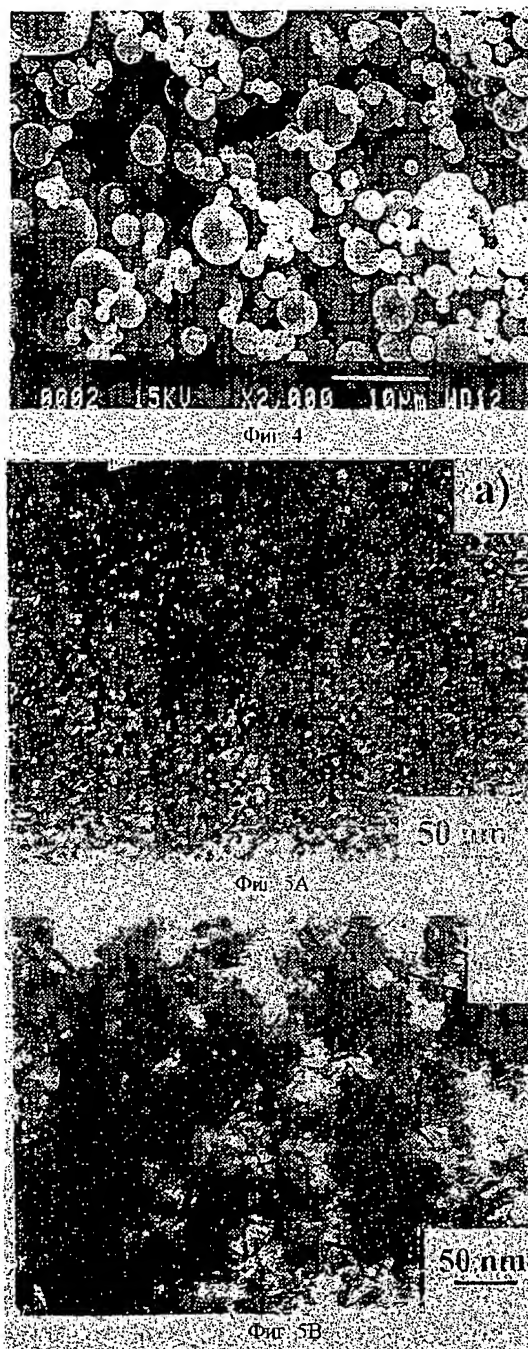


Фиг. 3D

RU 2194666 C2

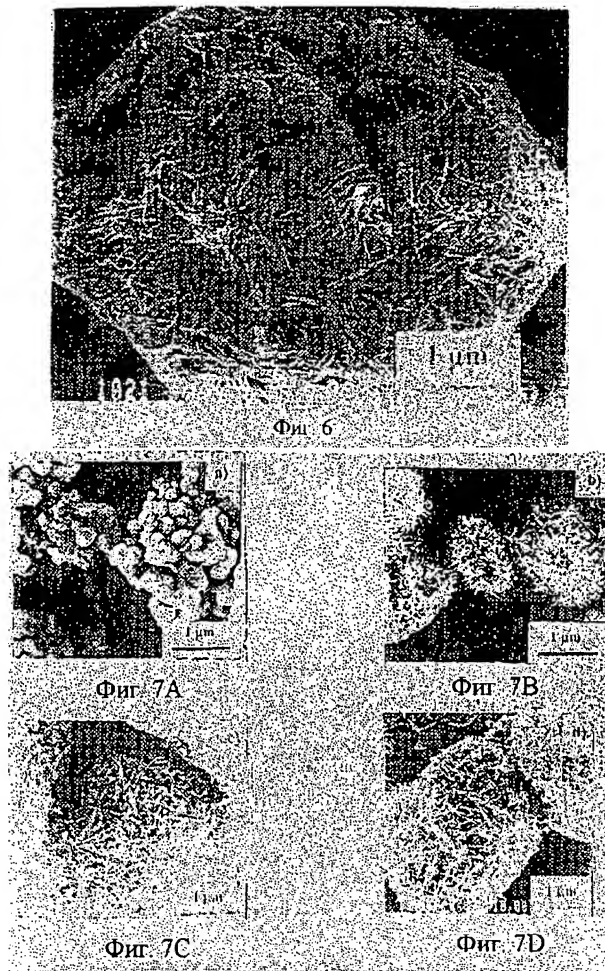
RU 2194666 C2

RU 2194666 C2

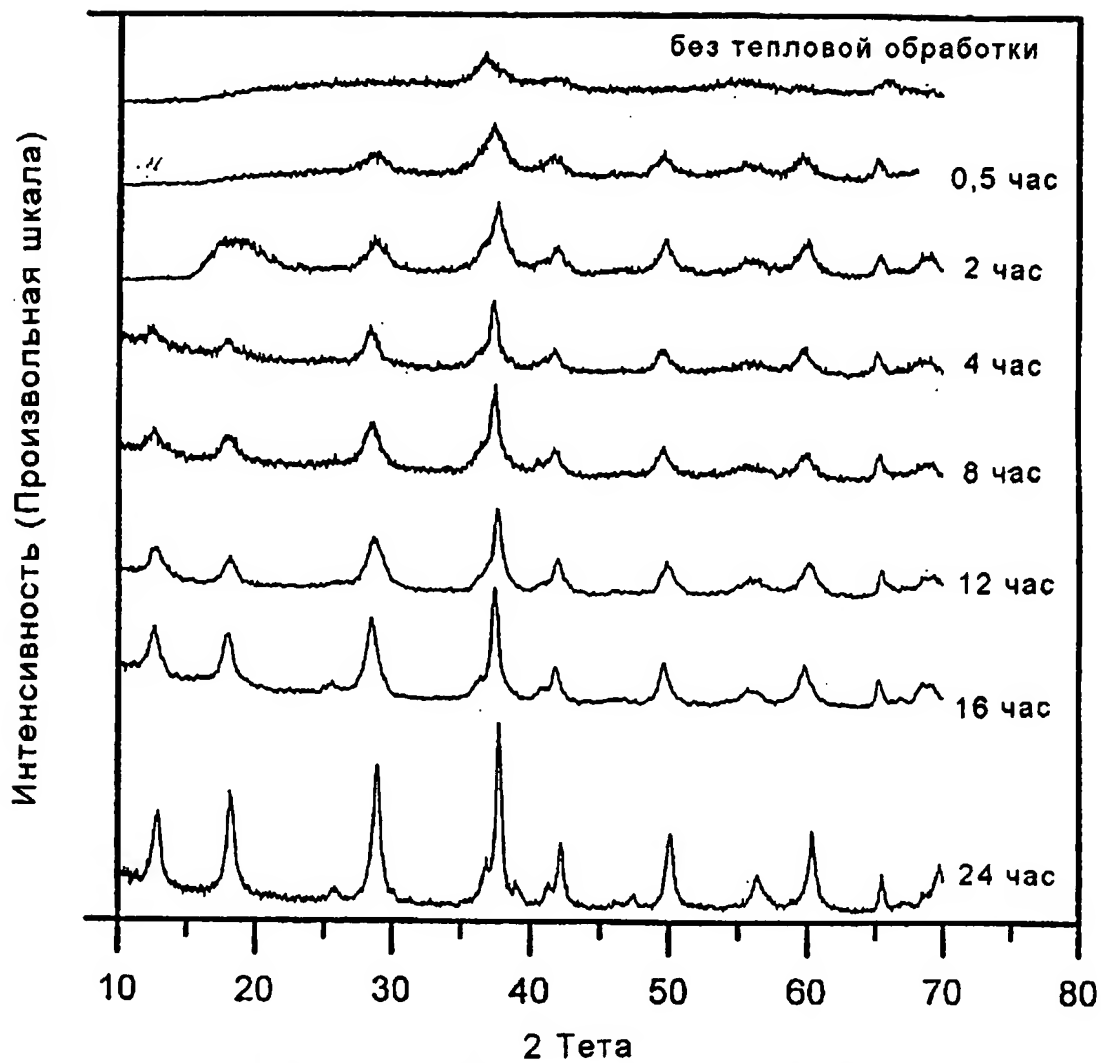


RU 2194666 C2

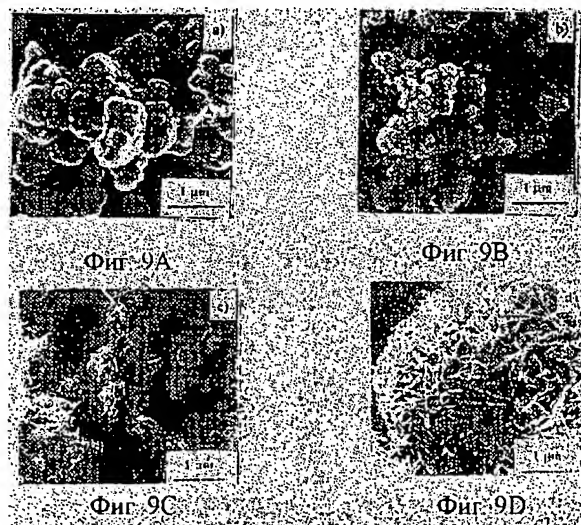
RU 2194666 C2

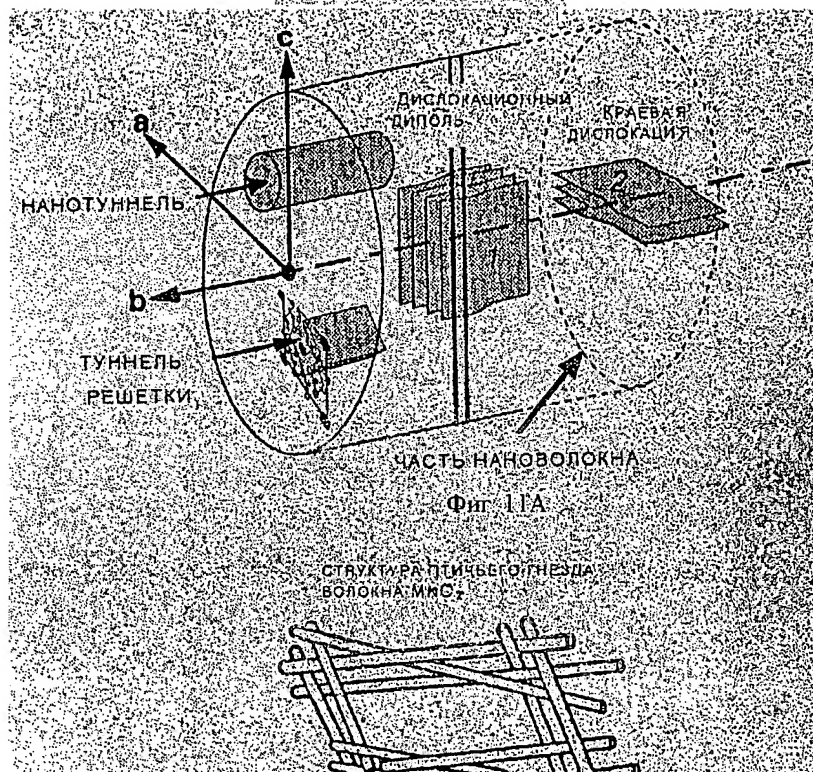
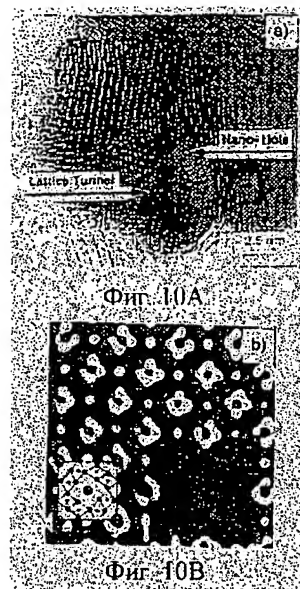


RU 2194666 C2

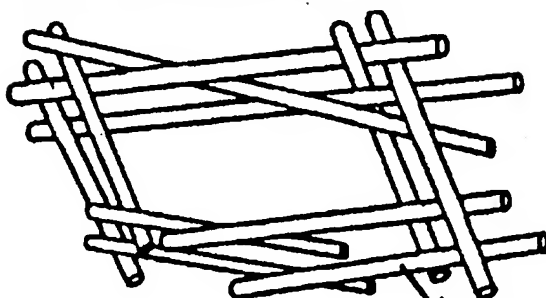


Фиг. 8





**СТРУКТУРА
КЕРАМИЧЕСКОГО ВОЛОКНА**



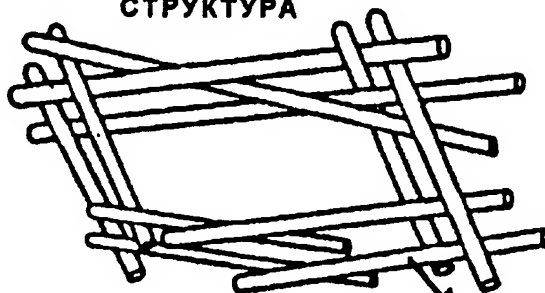
**СТРУКТУРА
КЕРАМИЧЕСКОГО ВОЛОКНА**

**АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ
НАНОЧАСТИЦ**

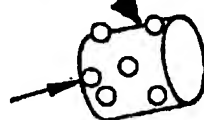


Фиг. 11С

**ГИБРИДНАЯ
СТРУКТУРА**



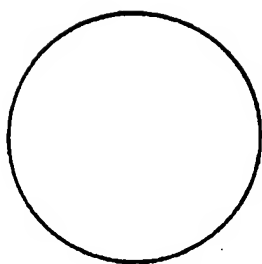
**АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ
ВНУТРИ ВОЛОКНА И
ЦЕНТРЫ НАНОЧАСТИЦ**



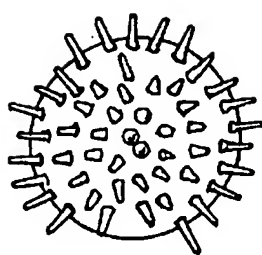
Фиг. 11D

RU 2194666 C2

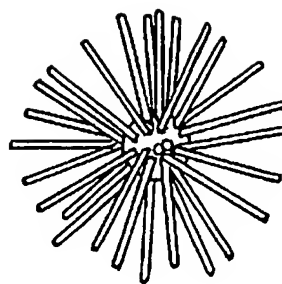
RU 2194666 C2



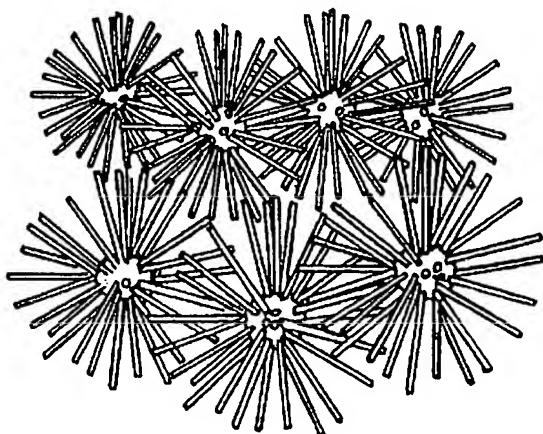
Фиг. 12А



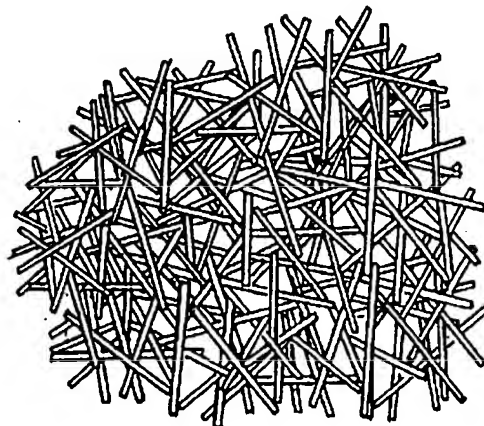
Фиг. 12В



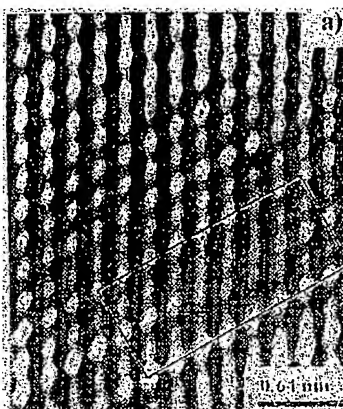
Фиг. 12С



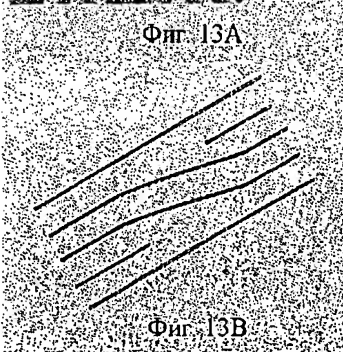
Фиг. 12D



Фиг. 12Е



Фиг. 13А



Фиг. 13В

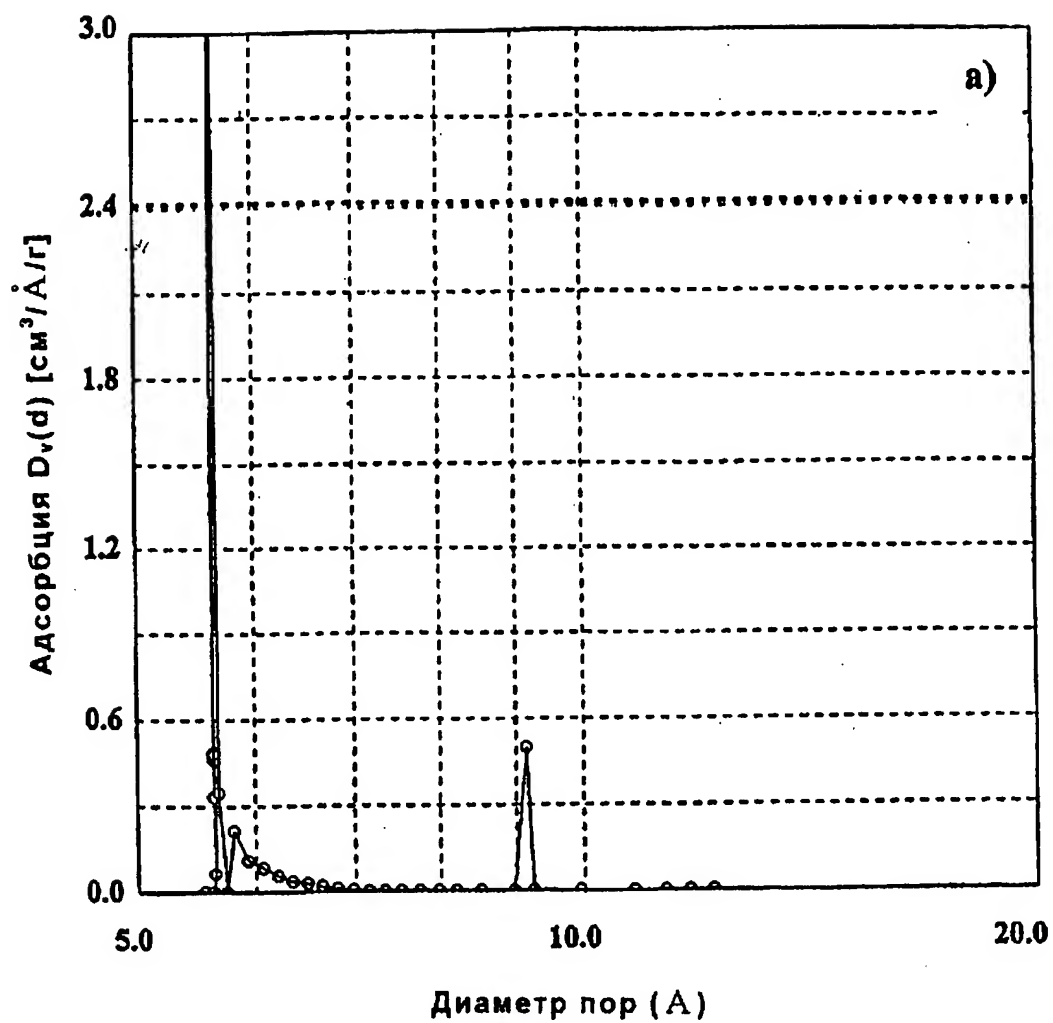
RU 2194666 C2

RU 2194666 C2

RU 2194666 C2



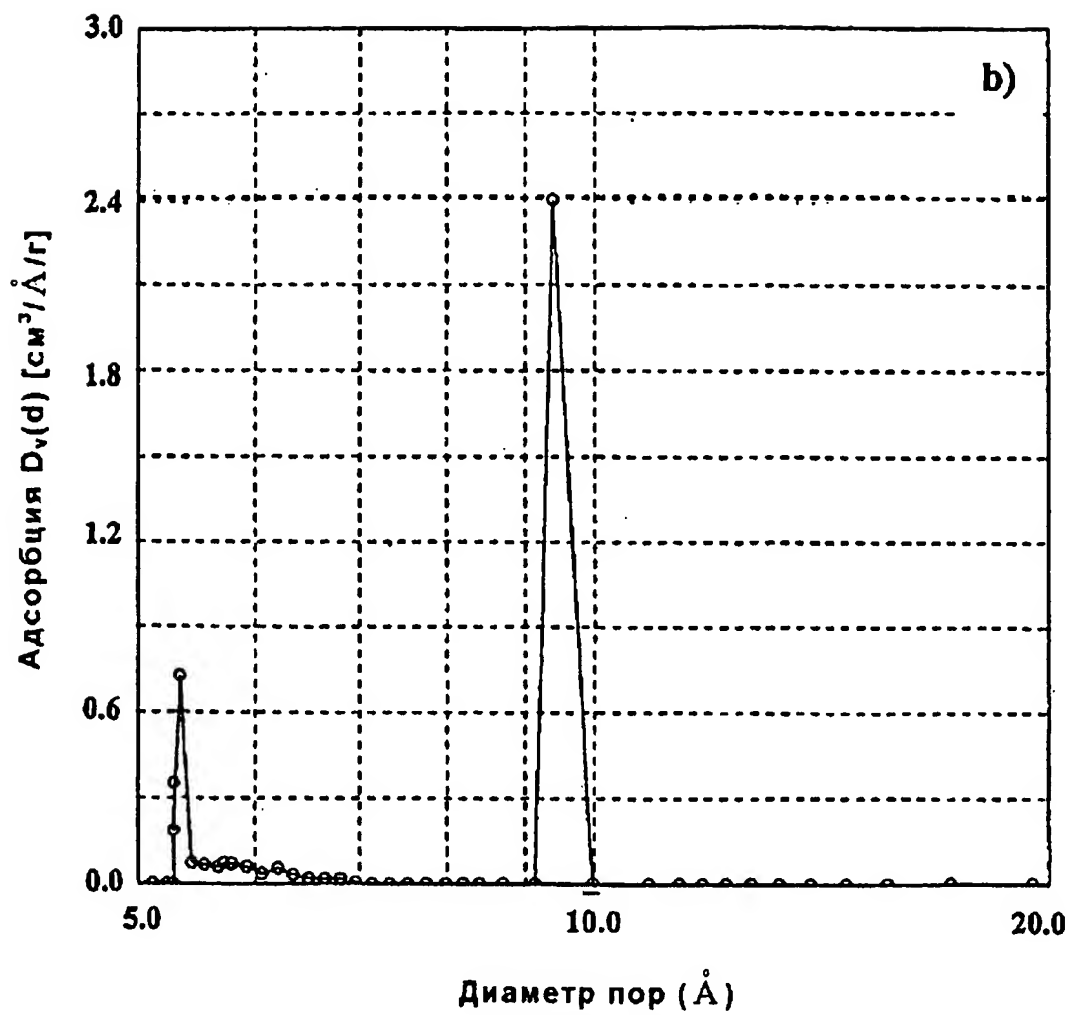
RU 2194666 C2



Фиг. 15А

RU 2194666 C2

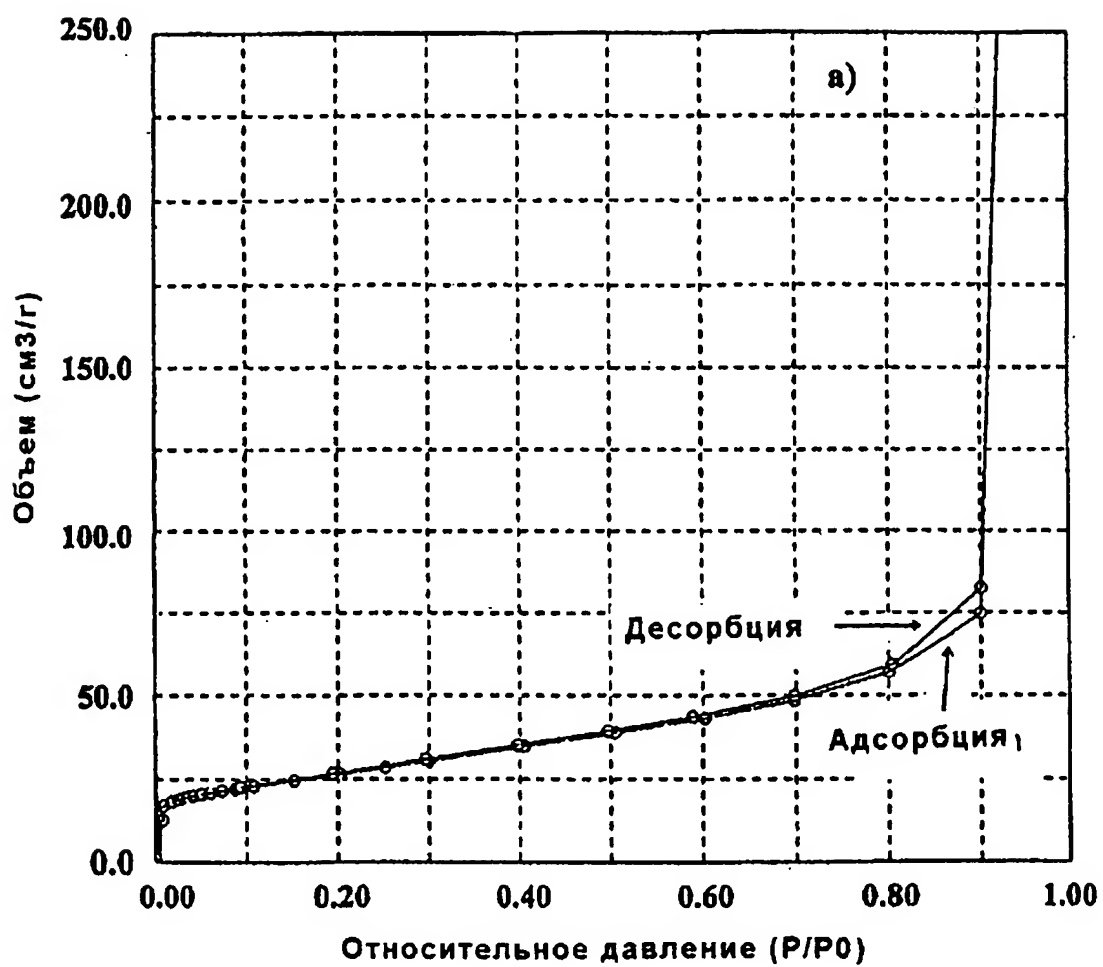
RU 2194666 C2



Фиг. 15В

RU 2 1 9 4 6 6 6 C 2

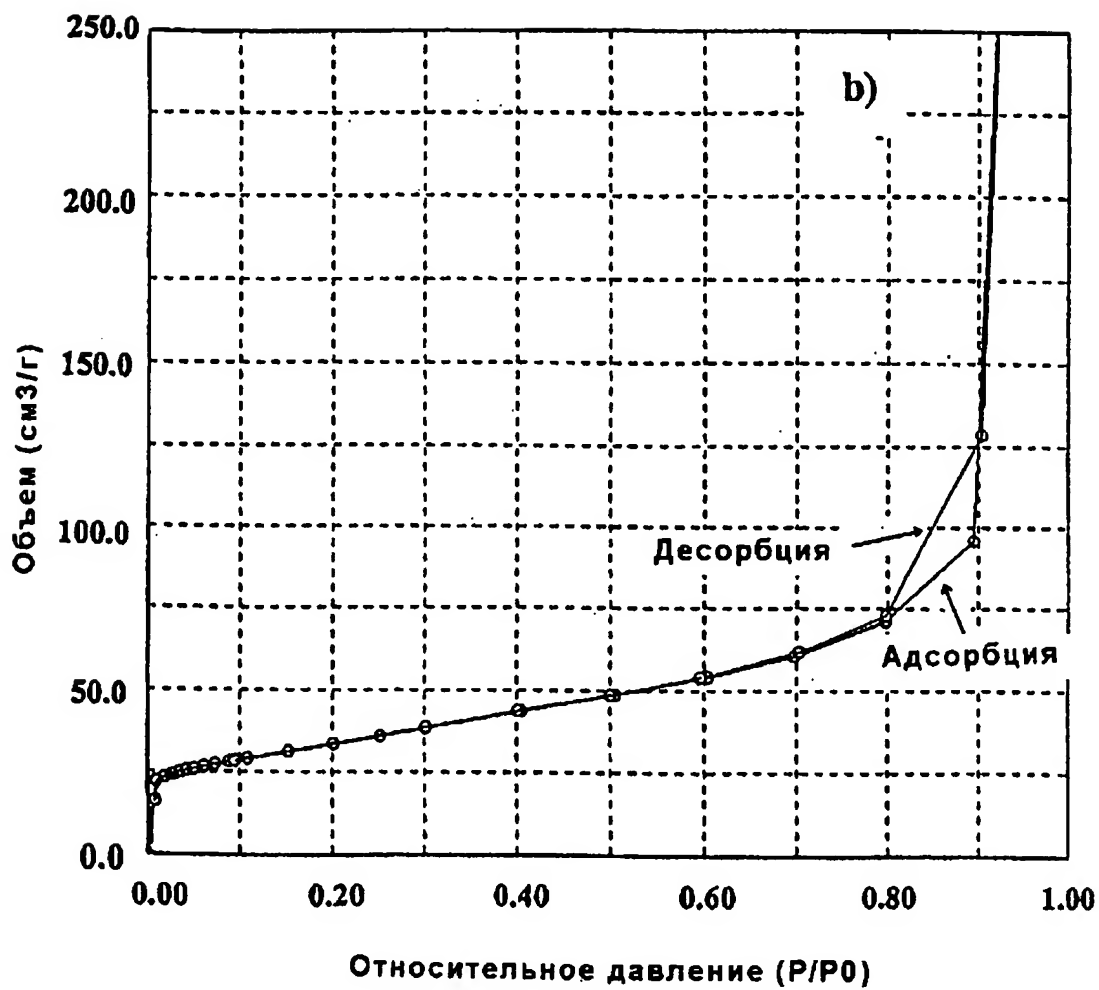
RU 2 1 9 4 6 6 6 C 2



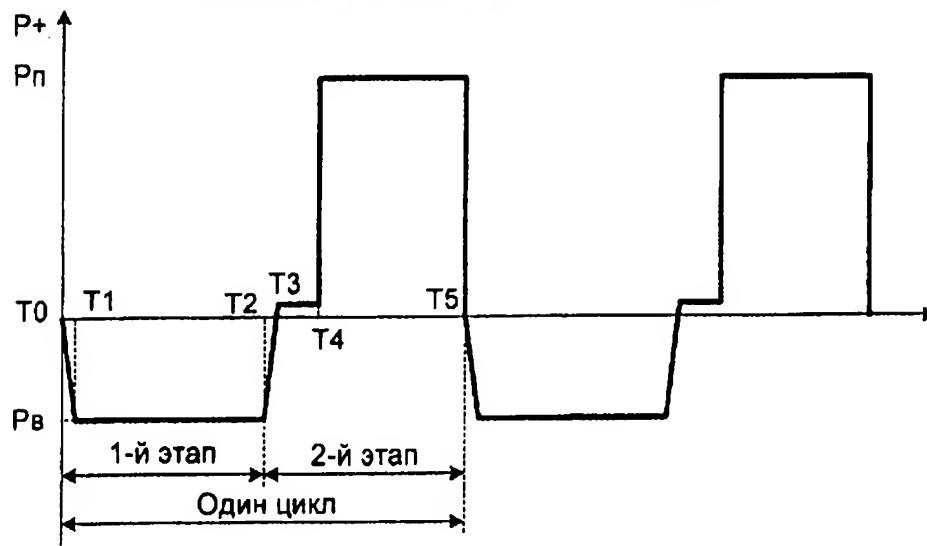
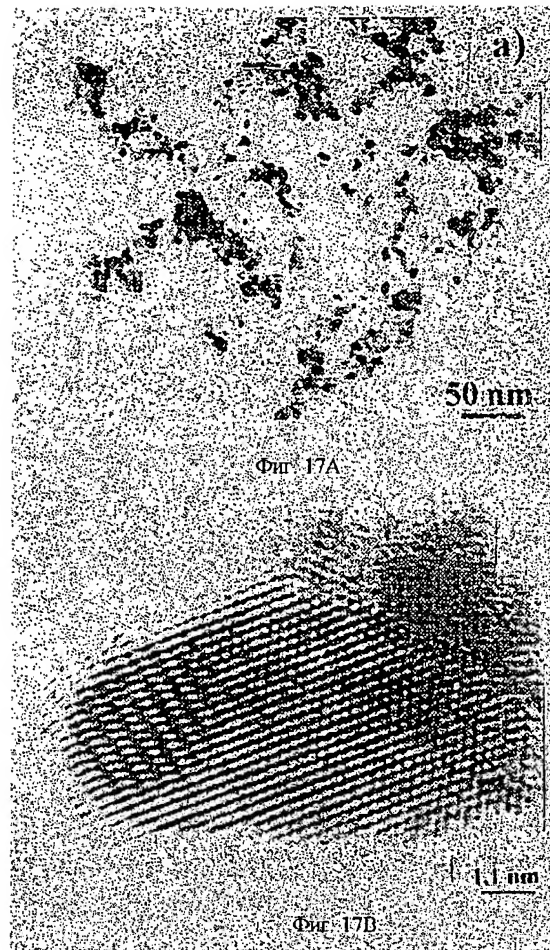
Фиг. 16А

RU 2 1 9 4 6 6 6 C 2

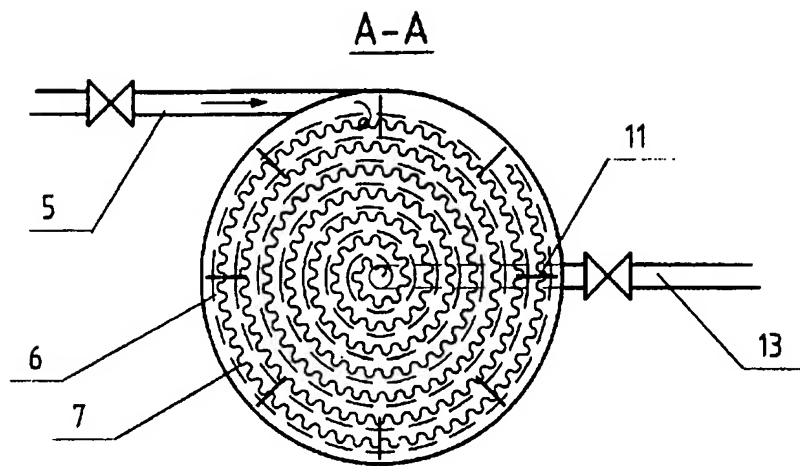
RU 2 1 9 4 6 6 6 C 2



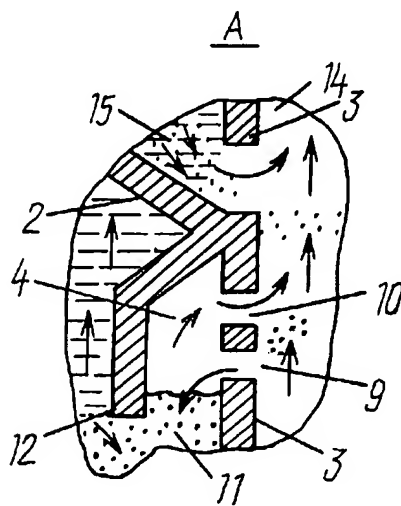
Фиг. 16В



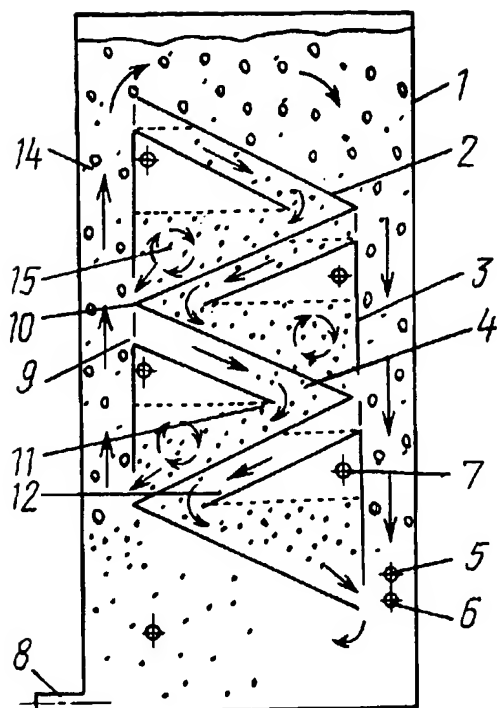
Фиг. 2



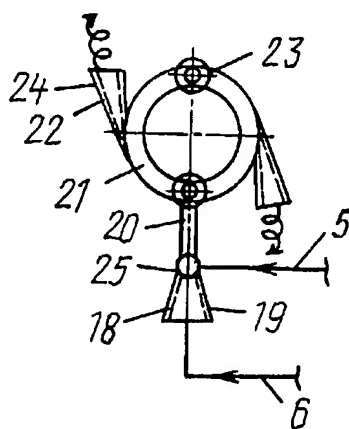
Фиг. 2



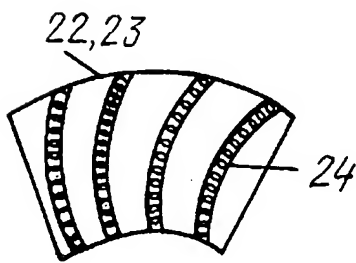
Фиг. 2



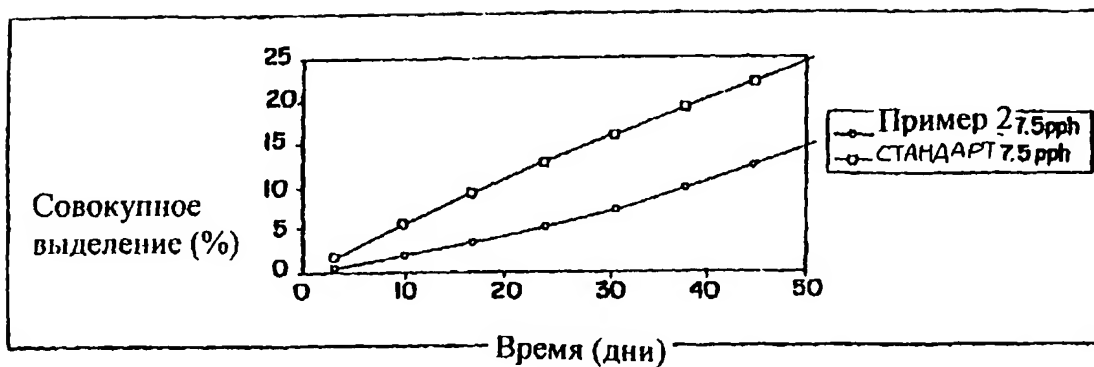
Фиг. 3



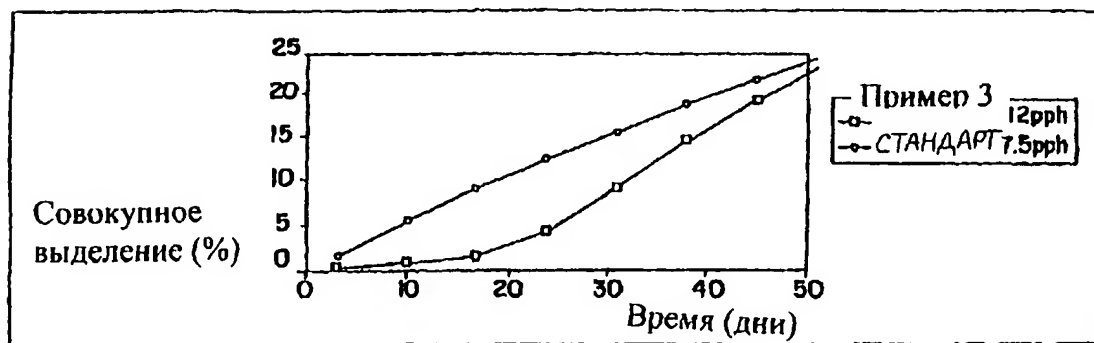
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 2



Фиг. 3

RU 2194666 C2

RU 2194666 C2

RU 2194666 C2

10	20	30	40	50	60
MGPTSGPSLL	LLLLTHLPLA	LGSPMYSIIT	PNILRLESEE	TMVLEAHDAQ	GDPVPTVTVH
70	80	90	100	110	120
DFPGKKLVLS	SEKTVLTPAT	NHMGNVFTTI	PANREFKSEK	GRNKFEVTVQA	TFGTQVVEKV
130	140	150	160	170	180
VLVSLQSGYL	FIQTDKTIYT	PGSTVLYRIF	TVNHKLLPVG	RTVMVNIENP	EGIPVKQDSL
190	200	210	220	230	240
SSQNQLGVLP	LSWDIPELVN	MGQWKIRAYY	ENSPQQVFST	EFEVKEYVLP	SFEVIVEPTE
250	260	270	280	290	300
KFYIYNEKG	LEVITITARFL	YGKKVEGTAF	VIFGIQDGEQ	RISLPESLKR	IPIEDGSGEV
310	320	330	340	350	360
VLSRKVLDDG	VQNPRADLV	GKSLYVSATV	ILHSGSDMVQ	AERSGPIVTV	SPYQIHFTKT
370	380	390	400	410	420
PKYFKPGMPF	DLMVFVTNPD	GSPAYRVPVA	VQGEDTVQSL	TQGDGVAKLS	INTHPSQKPL
430	440	450	460	470	480
SITVRTKKQE	LSEAEQATRT	MQALPYSTVG	NSNNYLHLSV	LRTELRPGET	LNVNFLLRMD
490	500	510	520	530	540
RAHEAKIRYY	TYLIMNKGR	LKAGRQVREP	GQDLVVLPLS	ITTDIFIPSR	LVAYYTLIGA
550	560	570	580	590	600
SGQREVVADS	VWVDVKDSCV	GSLVVKSGQS	EDRQPVPGQQ	MTLKIEGDHG	ARVVLVAVDK
610	620	630	640	650	660
GVFVLNKKNK	LTQSKIWDVV	EKADIGCTPG	SGKDYAGVFS	DAGLTFTSSS	GQQTAAQRAEL
670	680	690	700	710	720
QCPQPAARRR	RSVQLTEKRM	DKVGKYPKEL	RKCCEDGMRE	NPMRFSCQRR	TRFISLGEAC
730	740	750	760	770	780
KKVFLDCCNY	ITELRRQHAR	ASHLGLARSN	LDEDIIAEEN	IVSRSEFPES	WLWNVEDLKE
790	800	810	820	830	840
PPKNGISTKL	MNIFLKDSIT	TWEILAVSMS	DKKGICVADP	FEVTVMQDFF	IDLRLPYSVV
850	860	870	880	890	900
RNEQVEIRAV	LYNYRQNLQEL	KVRVELLHNP	AFCSLATTKR	RHQQTITIPP	KSSLSVPYVI
910	920	930	940	950	960
VPLKTGLQEV	EVKAAVYHHF	ISDGVKRSK	VVPEGIRMNK	TVAVRTLDPE	RLGREGVQKE
970	980	990	1000	1010	1020
DIPPADLSDQ	VPDTESETRI	LLQGTTPVAQM	TEDAVDAERL	KHLIVTPSGC	GEQNMIGMTP
1030	1040	1050	1060	1070	1080
TVIAVHYLDE	TEQWEKFGLE	KRQGALELIK	KGYTQQLAFR	QPSSAFAAFV	KRAPSTWLTA
1090	1100	1110	1120	1130	1140
YVVKVFSLAV	NLIAIDSQVL	CGAVKWLILE	KQKPDGVFQE	DAPVIHQEMI	GGLRNNNEKD
1150	1160	1170	1180	1190	1200
MALTAFLVIS	LQZAKDICEE	QVNSLPGSIT	KAGDFLEANY	MNLQRSYTVA	IAGYALAQMG

Фиг. 1

RU 2194666 C2